
5 APLICACIONES

5.1 APLICACIONES DEL MODELO

Durante el funcionamiento de una planta OASC existen numerosos procesos transitorios que pueden ser estudiados con el modelo que se ha construido. El presente apartado se va a centrar en la resolución de algunos de estos procesos ilustrando los resultados y salidas obtenidos.

A continuación se describen los procesos transitorios que se van a analizar:

a. Variación de las condiciones de entrada

Debido a las elevadas presiones y temperaturas a las que se trabaja en las plantas OASC, es importante además de conocer los márgenes de seguridad de los materiales y sus condiciones límite, conocer el comportamiento que tendría el reactor frente a posibles variaciones o fluctuaciones en las condiciones de entrada impuestas. El comportamiento que presenta un reactor ante este tipo de situaciones es un proceso transitorio cuyo conocimiento es de vital importancia para no sobrepasar las condiciones de seguridad en la operación del reactor.

b. Arranque de una planta OASC

El proceso de arranque de las plantas OASC supone uno de los pasos limitantes a la hora de su puesta en funcionamiento y escalamiento industrial. Con el modelo construido, se pueden estudiar estrategias de arranque alternativas con el objetivo de reducir la energía necesaria en la medida que lo permitan las características de los materiales y de la operación.

c. Inyecciones

La máxima temperatura que se alcanza en un reactor OASC nunca puede sobrepasar los límites de los materiales, por ello una solución para conseguir campos de temperaturas más distribuidos a lo largo de la longitud del reactor, es la inyección de agua de atemperación con la que se consigue una reducción de temperatura localizada. El proceso de inyección es dependiente del tiempo hasta alcanzar las condiciones estacionarias y su estudio nos ayuda a optimizar la respuesta del reactor y las variables de operación.

Pero previamente a describir las aplicaciones prácticas señaladas, a continuación se exponen los datos utilizados en el modelo para la obtención de los resultados estudiados. Estos datos se corresponden con los de una planta de oxidación supercrítica convencional de reactor tubular a escala piloto, su funcionamiento sigue los pasos explicados en el apartado 2.2.2.

Dimensiones

Longitud de reactor: 9 m
Diámetro interno: 12,32 mm
Diámetro externo: 19,05 mm
Espesor de aislamiento: 45,7 mm

Materiales

Tubería: Acero AISI 316L.
Conductividad: 3,4 W/mK
Densidad: 8000 kg/m³
Capacidad calorífica: 475J/kgK
Rugosidad: 0,15e-6 m

Aislante: Manta térmica. 43-47% Al₂O₃ y 53-57% SiO₂.
Conductividad: 0,14 W/mK
Densidad: 16 kg/m³
Capacidad calorífica: 835 J/kgK

Condiciones de operación

Caudal de solución acuosa: 25 kg/h
Exceso de aire: 40%
Rango de tiempo estudiado: 0 – 2000s

El resto de datos necesarios, como la temperatura de entrada o el porcentaje de residuo inicial, son especificados en los apartados a estudiar según el caso que se analice.

5.1.1 VARIACIONES TEMPORALES DE VARIABLES DE OPERACIÓN

Cuando se trabaja a escala industrial, a pesar de que las condiciones de alimentación a la planta oscilan en unos rangos conocidos, puede ocurrir que aparezcan fluctuaciones o cambios drásticos inesperados que produzcan incrementos de algunas variables de operación. En el caso de los reactores OASC, esto hay que tenerlo muy en cuenta debido a las exigentes condiciones de operación y a la proximidad existente entre la temperatura y presión de trabajo y los límites de los materiales. Por ello, para evitar consecuencias drásticas que puedan afectar a la integridad del reactor, con el modelo transitorio se pueden estudiar las variaciones temporales de los parámetros de operación y sus efectos en el funcionamiento normal.

Las variables con mayor influencia en los perfiles de temperatura que se generan en el reactor, son el porcentaje inicial de residuo y la temperatura de entrada del efluente. Como se determinará más adelante, el porcentaje de residuo de operación de la planta estudiada es del 2%. Y también, se deriva de los estudios cinéticos presentes en la literatura [96], que la temperatura de entrada del efluente al reactor debe de estar alrededor de los 430°C, para conseguir una velocidad de reacción lo suficientemente alta para que el calor desprendido aumente la temperatura del fluido, de forma que el efluente de salida pueda calentar al de entrada, consiguiendo así que el proceso sea autotérmico y no necesite aporte de energía adicional una vez alcanzado el estacionario.

A partir de estas condiciones de operación normal, a continuación se van a estudiar algunas situaciones donde se producen cambios drásticos, tanto incrementos como descensos, en estas variables de operación, a fin de analizar su influencia y posibles consecuencias en el comportamiento del sistema. Para realizar estos estudios, se arrancará el proceso en condiciones de operación normal, esto es, 430°C y 2%, hasta alcanzar el régimen estacionario. A partir de ese instante de tiempo, se cambiarán las condiciones de partida introduciendo la variación de la variable a estudiar, con el fin de analizar su evolución hasta alcanzar el nuevo régimen estacionario.

Seguidamente, se estudian de forma independiente las variables de operación mencionadas:

TEMPERATURA DEL EFLUENTE DE ENTRADA AL REACTOR

La temperatura de entrada del efluente al reactor es una variable crítica, ya que marca el devenir de la reacción y por tanto el correcto funcionamiento del proceso.

En las plantas convencionales, el calentamiento inicial del efluente depende en muchos casos de resistencias eléctricas u otros instrumentos de aporte de energía cuyo comportamiento puedes ser oscilante en el tiempo, llegando incluso a fallar. En otras ocasiones, el efluente que se alimenta al reactor de oxidación supercrítica procede de otros procesos, donde la corriente de alimentación es calentada mediante intercambio de calor a partir de la energía en exceso. Por ello, en ambos casos hay

que tener en cuenta que las condiciones de entrada impuestas pueden variar aguas arriba del reactor, produciéndose incrementos o descensos de la temperatura a la que entra el efluente.

A continuación se simulan dos casos en los que se produce tanto un incremento como un descenso de la temperatura de entrada, con el objetivo de estudiar el comportamiento del reactor.

Incremento en la temperatura de entrada del efluente.

En este caso se ha simulado que la temperatura del efluente de entrada asciende drásticamente desde los 430°C en condiciones normales, hasta 460°C. La **Fig. 55** muestra el cambio temporal introducido y los perfiles de temperaturas en régimen permanente antes y después de dicho cambio.

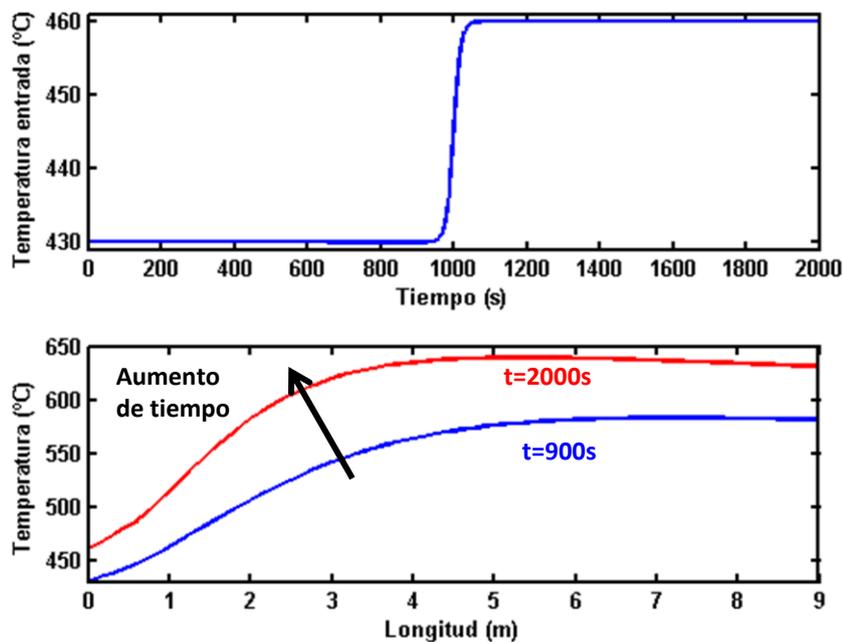


Fig. 55. Incremento temporal de la temperatura del efluente de entrada y perfiles de temperaturas del fluido en el reactor al alcanzar el régimen estacionario.

Como se puede observar, el cambio introducido provoca un incremento de 30°C en la temperatura del efluente a la entrada al reactor, lo que altera el perfil de temperaturas del fluido, variando su temperatura a la salida desde 580 a 630°C al alcanzar el régimen estacionario. Esto es debido, a que al incrementar la temperatura del fluido también aumenta la velocidad de reacción, desprendiendo una mayor cantidad de energía que hace que la temperatura del fluido a lo largo del reactor no aumente proporcionalmente a la de entrada. La **Fig. 56** muestra en la parte superior, la variación temporal de la temperatura del fluido en varios puntos del reactor, mientras que en la parte inferior, se muestra el perfil de temperaturas del fluido en el reactor para diferentes tiempos.

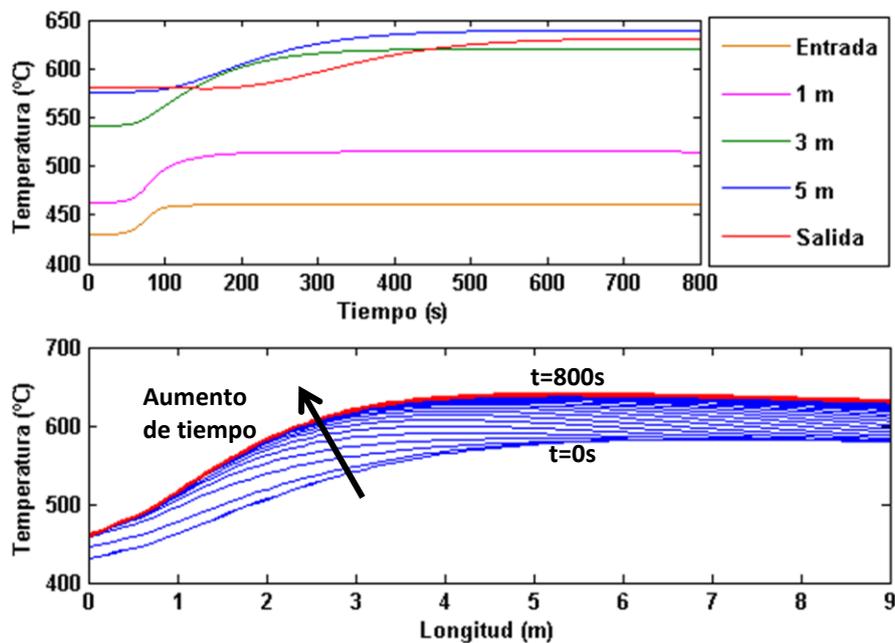


Fig. 56. Variación temporal y perfiles longitudinales de la temperatura del fluido al incrementar la temperatura del efluente a la entrada al reactor.

Como se observa para este caso, con el cambio de la temperatura de entrada del efluente, el perfil de temperaturas del fluido al alcanzar el régimen estacionario, supera las temperaturas límite del material en parte de su longitud. Concretamente a 3 m de la entrada, la temperatura del fluido alcanza los 600°C en aproximadamente tres minutos, quedando patente la rapidez de la inercia térmica del sistema y la poca capacidad de reacción frente a cambios imprevistos de la temperatura de entrada del efluente.

Descenso de la temperatura de entrada del efluente.

Para el caso contrario al anterior, es decir, si se produce un descenso en la temperatura de entrada del efluente al reactor desde 430°C a 400°C, los perfiles de temperaturas del fluido varían de acuerdo a lo que se muestra en la **Fig. 57**.

Al igual que ha ocurrido con el incremento de la temperatura del efluente a la entrada, en este caso, un descenso de 30°C en la alimentación, se traduce en una variación de 80°C a la salida del reactor, ya que la temperatura varía desde los 580°C antes del cambio, a los 500°C, tras alcanzar el régimen estacionario para la nueva condición de operación. Pero a diferencia del caso anterior, ahora además de la disminución de la velocidad de reacción ligada al descenso de temperatura en el seno del fluido y la consecuente reducción del calor aportado, se añade el efecto de las pérdidas de calor, que contribuyen al descenso de temperaturas haciendo que se alcance una mayor diferencia entre la entrada y la salida al reactor.

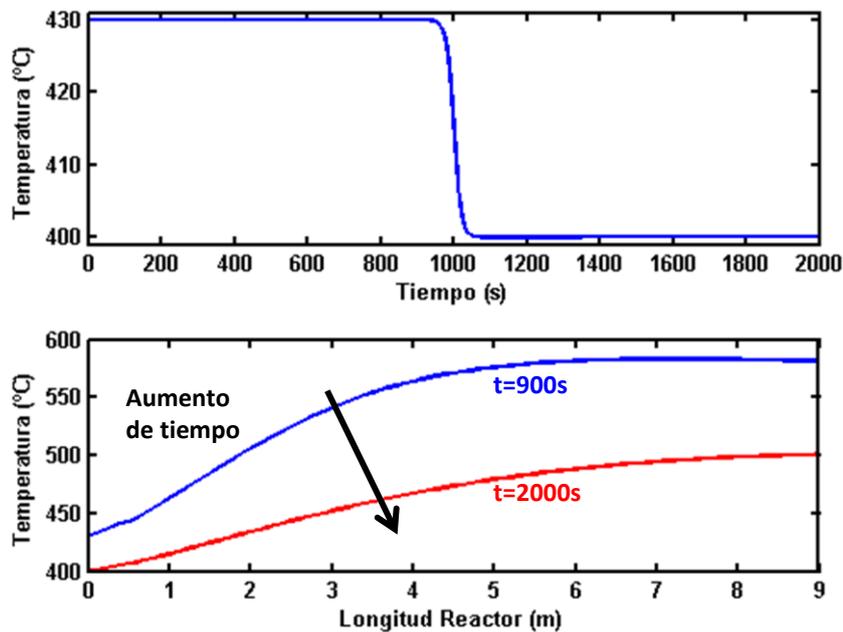


Fig. 57. Descenso temporal de la temperatura del efluente de entrada y perfiles de temperaturas del fluido en el reactor al alcanzar el régimen estacionario.

En la **Fig. 58** se muestra la variación temporal de las temperaturas del fluido para varios puntos del reactor, así como sus perfiles longitudinales en instantes de tiempo diferentes. Se puede observar como en este caso, la temperatura del fluido siempre aumenta a medida que se avanza en la longitud del reactor, a diferencia del caso anterior, donde en el tramo inicial y central se produce un gran incremento de la temperatura, pero sin embargo en parte final existe un pequeño descenso. Esto es debido a que inicialmente el calor desprendido por la reacción es muy alto, pero conforme se avanza en longitudinalmente, el porcentaje de residuo eliminado disminuye, descendiendo por tanto el calor aportado, cuyo valor llega a ser menor que el de las pérdidas de calor. Por ello, cuando se produce un incremento de la temperatura de entrada, a diferencia del descenso, existe una disminución de las temperaturas en la parte final del reactor.

Finalmente también es importante tener en cuenta, que aunque el descenso de temperatura no es tan peligroso en cuanto a la integridad de los materiales que conforman el reactor, si puede suponer un problema de cara a la posible extinción de la reacción, provocando el mal funcionamiento del proceso. Por ello, es importante conocer la rapidez con la que el sistema desciende su temperatura hasta alcanzar unas nuevas condiciones estacionarias. Como se puede observar en la **Fig. 58**, a una distancia de tres metros desde la entrada, el tiempo necesario para alcanzar el nuevo régimen estacionario es de 5 minutos aproximadamente, frente a los 6 minutos necesarios en el caso del calentamiento.

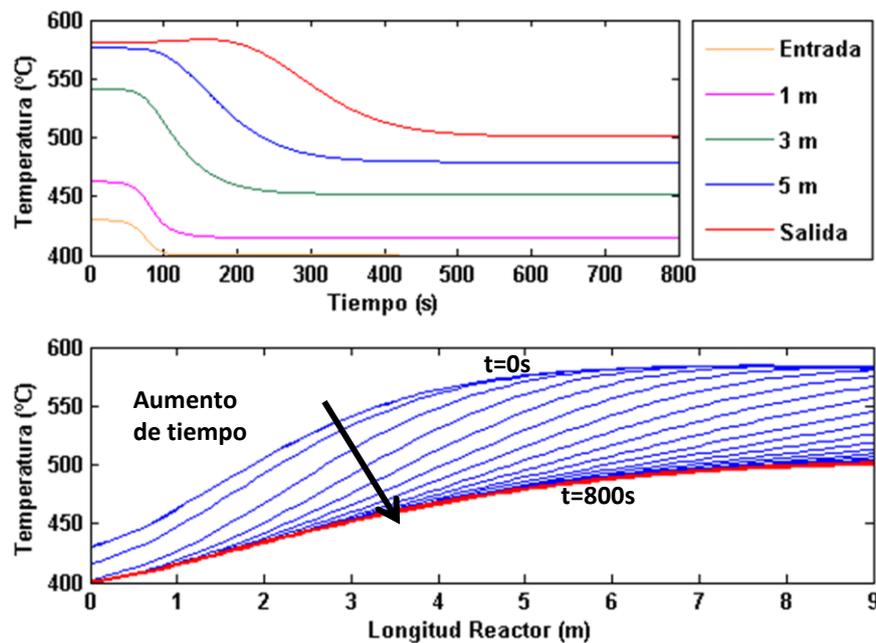


Fig. 58. Variación temporal y perfiles longitudinales de la temperatura del fluido al descender la temperatura del efluente a la entrada al reactor.

PORCENTAJE DE RESIDUO ALIMENTADO AL REACTOR

El porcentaje de residuo inicial, expresado como el cociente de la masa de residuo entre la masa de disolución, es otro de los parámetros de operación cuyo valor es importante controlar para evitar que puedan sobrepasarse ciertos límites que afecten a la integridad del reactor. Un cambio repentino en el porcentaje de residuo alimentado al reactor afecta directamente a la velocidad de reacción, provocando un incremento o un descenso en los perfiles de temperaturas del fluido.

En plantas industriales donde se utiliza la oxidación supercrítica para la eliminación de residuos, como el caso de los lodos de depuradora, la cantidad de residuo con la que se prepara la disolución que alimenta el reactor de oxidación procede de otros procesos de tratamiento previos, por lo que se pueden producirse variaciones en los porcentajes de residuo que alimentan al reactor. Por ello, y sabiendo la cercanía de las temperaturas de trabajo a los límites del material, es necesario tener muy en cuenta estas fluctuaciones, ya que influyen fuertemente en el comportamiento de la planta.

Como se verá mas adelante, alimentando el reactor de oxidación con porcentajes de residuos superiores al 2% en masa, se generan perfiles de temperaturas en el fluido que superan los límites térmicos de los materiales. Con el objetivo de estudiar la respuesta del sistema ante situaciones donde se produzcan cambios respecto al valor normal del porcentaje de residuo, a continuación, se estudiarán dos casos en los que aumente y disminuya esta variable.

Incremento del porcentaje de residuo alimentado.

Para el primer caso, se parte de un porcentaje de residuo inicial del 2% que se incrementará al 3% durante el periodo de tiempo estudiado. En la **Fig. 59** se puede apreciar el cambio del porcentaje de residuo y los perfiles de temperaturas en el fluido antes y después de dicho cambio, ambos en régimen permanente.

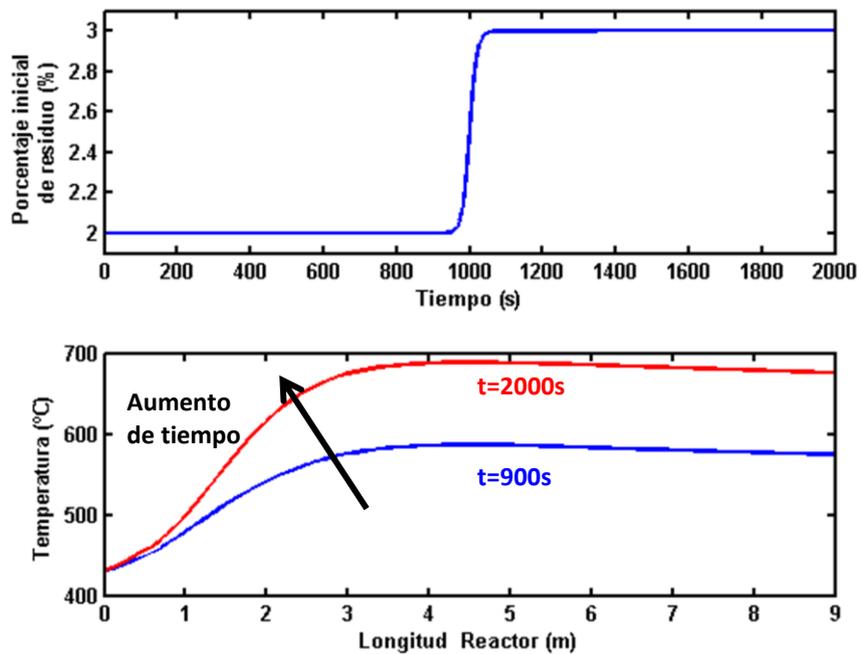


Fig. 59. Incremento temporal del porcentaje de residuo alimentado y perfiles de temperaturas del fluido en el reactor al alcanzar el régimen estacionario.

Como es de esperar, al aumentar la cantidad de residuo que se introduce, también aumenta el calor de reacción y por tanto el perfil de temperaturas del fluido. Sin embargo, tal y como se observa en la **Fig. 60**, cuando la masa de residuo introducida aumenta, también se incrementa la velocidad de reacción, directamente proporcional a su concentración, provocando una mayor velocidad de eliminación de residuo, que se traduce en un incremento del rendimiento. De esta forma, se necesita menor longitud de reactor para la eliminación de una mayor cantidad de residuo. Comparativamente se exponen los valores en régimen permanente de la fracción másica de residuo y la conversión de la demanda química de oxígeno (DQO), que marca el rendimiento de eliminación de materia orgánica.

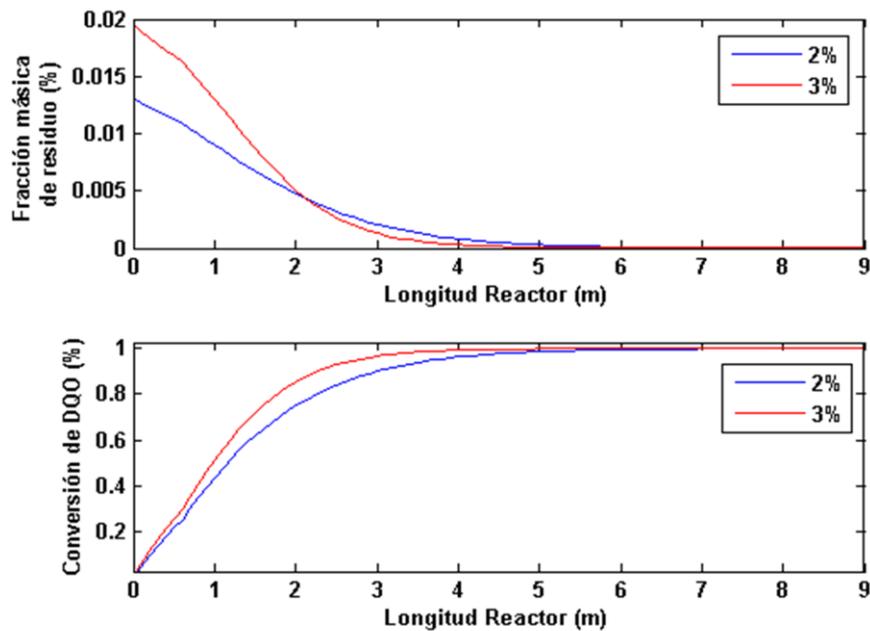


Fig. 60. Comparativa de la evolución longitudinal de la fracción másica de residuo y del rendimiento de eliminación, ambos en régimen estacionario.

En la **Fig. 61** se muestra la variación temporal de las temperaturas del fluido en varios puntos del reactor, así como sus perfiles en instantes de tiempo diferentes. Como se puede observar, la tendencia que siguen las variaciones temporales de la temperatura del fluido son las mismas que para el caso en que se aumentó la temperatura de entrada, apareciendo una zona central en torno a los 3 metros de la entrada del reactor, donde la velocidad de incremento de temperatura es mayor que en el resto. Aunque en este caso, la velocidad con que se calienta el fluido es mucho más elevada, puesto que la concentración de residuo alimentado tiene mayor influencia en la velocidad de reacción que la temperatura del efluente de entrada, provocando también un mayor salto de temperaturas en el fluido entre las condiciones antes y después del aumento de residuo inicial. Como se puede apreciar, la temperatura del reactor a los tres metros asciende desde los 560°C a más de 600°C en menos de un minuto, llegando a superar los límites térmicos del material.

De esta forma, se pone de manifiesto la importancia del control de la masa de residuo que se alimenta al reactor y su influencia en la velocidad de incremento de las temperaturas del fluido, que pueden llegar a provocar situaciones muy peligrosas sobrepasando los límites de seguridad en la operación.

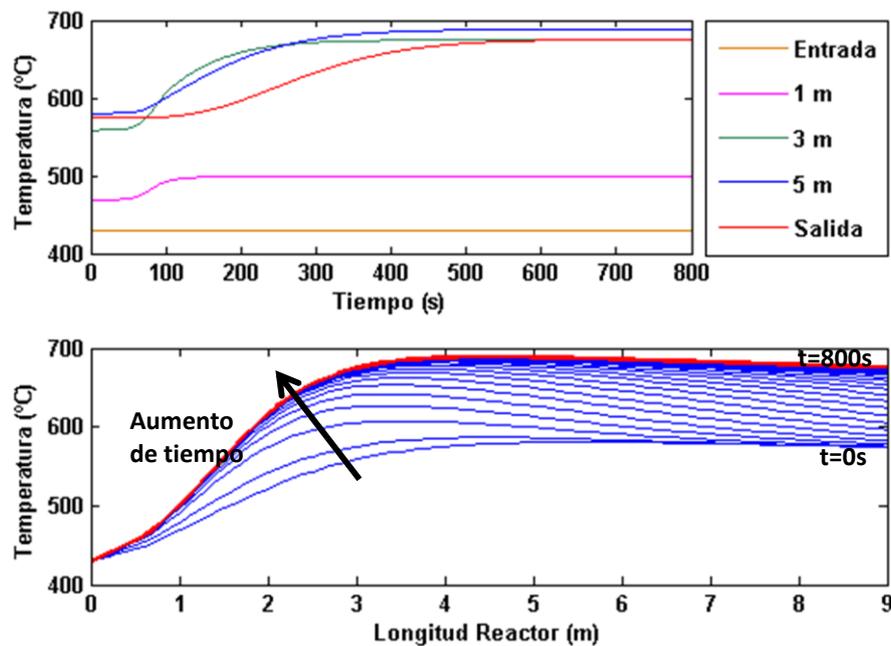


Fig. 61. Variación temporal y perfiles longitudinales de la temperatura del fluido al incrementarse el porcentaje de residuo alimentado al reactor.

Descenso del porcentaje de residuo alimentado.

En este caso, inicialmente se alimenta el reactor con un porcentaje de residuo del 2% en masa. Mediante el cambio impuesto en el rango de tiempo estudiado, el porcentaje inicial alimentado desciende hasta el 1%.

En la **Fig. 62** se muestra la evolución temporal del porcentaje del residuo alimentado al reactor. También se muestran los perfiles longitudinales de temperaturas en el fluido al alcanzar el régimen estacionario, tanto antes como después del cambio producido. Como se puede apreciar, un descenso del 1% de la cantidad de residuo introducida en el reactor, hace que la temperatura de salida pase de 530°C a 470°C, con la consecuente disminución del potencial energético del efluente que sale del reactor.

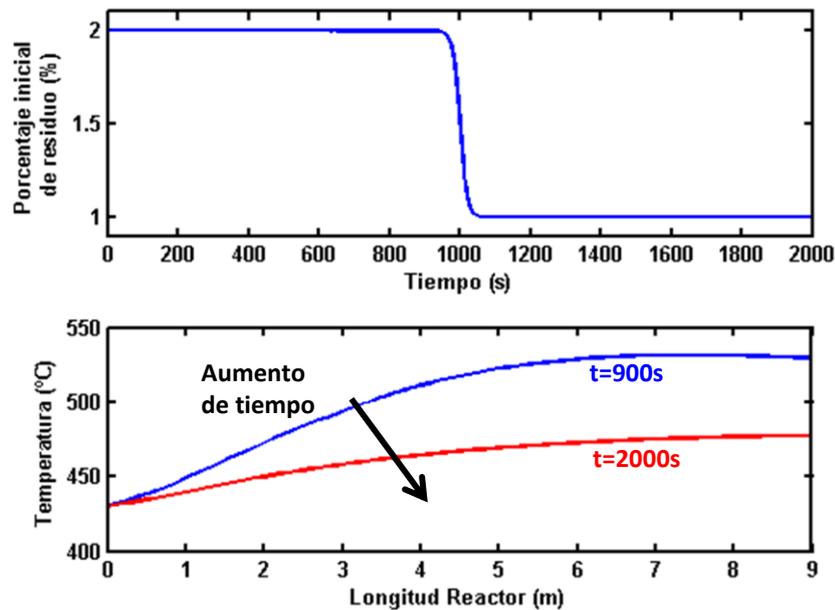


Fig. 62. Descenso temporal del porcentaje de residuo alimentado y perfiles de temperaturas del fluido en el reactor al alcanzar el régimen estacionario.

En la **Fig. 63**, se puede ver cómo al igual que para el caso en que se simulaba un descenso en la temperatura de entrada al reactor, en este caso la disminución de la temperatura del fluido va descendiendo en el tiempo a medida que se avanza a lo largo del reactor. De forma que en los primeros metros se enfrían rápidamente, mientras que los últimos metros tardan más.

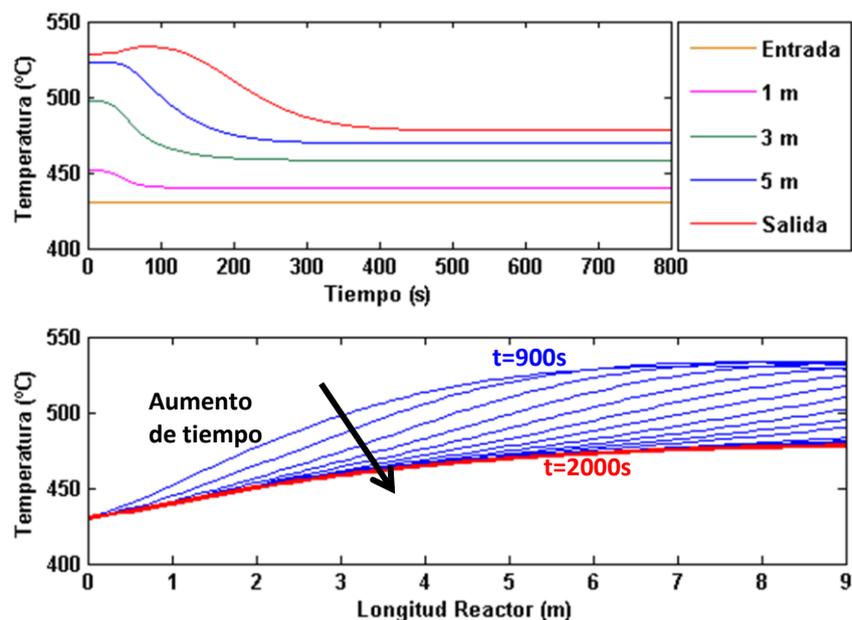


Fig. 63. Variación temporal y perfiles longitudinales de la temperatura del fluido al descender el porcentaje de residuo alimentado al reactor.

Al comparar el comportamiento del sistema al producirse un descenso en la temperatura de entrada con un descenso en el porcentaje de residuo alimentado, se puede observar que para el segundo caso la velocidad de enfriamiento es más brusca inicialmente, suavizándose y llegando en ambos casos a alcanzar el régimen estacionario en unos 5 minutos para los primeros tres metros de reactor.

Finalmente y a modo de resumen del estudio realizado, tras comprobar la influencia de posibles cambios o fluctuaciones en la temperatura del efluente de entrada al reactor y del porcentaje de residuo alimentado, se concluye que debido a las exigentes condiciones de operación en las que trabajan los reactores de oxidación en agua supercrítica y su proximidad a las condiciones límite del material, es necesario equipar las plantas con sistemas continuos de supervisión y control que sean capaces de alarmar cuando se sobrepasen los niveles de seguridad y en su caso actuar de forma inmediata.

Además, tal y como se ha visto, pequeños cambios en las variables de operación estudiadas pueden tener consecuencias muy peligrosas en la integridad de los materiales del reactor, por lo que es necesario que la dinámica de control de los sistemas de supervisión sean lo suficientemente rápida para que una vez que se detecte algún cambio en las condiciones de operación se actúe inminentemente.

En la **Tabla 11** se muestra a modo de resumen las dinámicas de los casos estudiados, con los datos de tiempo necesario, localización en el reactor y temperatura alcanzada. Se ha tenido en cuenta que, en caso de producirse un incremento de temperaturas, las condiciones de seguridad están limitadas por la integridad de los materiales, que en este caso es como máximo para una temperatura de 600°C. Mientras que si se produzca un descenso, la temperatura de referencia que se ha tomado para el estudio ha sido 480°C, ya que en estas condiciones se reduce mucho el potencial energético y comienza a ser necesario el aporte de energía para el correcto funcionamiento de la planta.

Temperatura del efluente de entrada al reactor (°C)					Porcentaje de residuo alimentado al reactor (%)				
Cambio		Tiempo (s)	Longitud reactor (m)	Temperatura fluido (°C)	Cambio		Tiempo (s)	Longitud reactor (m)	Temperatura fluido (°C)
Inicial	Final				Inicial	Final			
430	460	186	3	600	2	3	95	3	600
		195	5	600			100	5	600
		321	9	600			211	9	600
430	400	142	3	480	2	1	65	3	480
		395	5	480			166	5	480
		n/a	9	480			378	9	480

Tabla 11. Comparación de propiedades entre los principales materiales en servicio de la planta.

5.1.2 PROCESO DE ARRANQUE DE UNA PLANTA OASC

Debido a las exigentes condiciones de presión y temperatura necesarias para alcanzar la fase supercrítica, el arranque de una planta OASC constituye un importante escollo para las instalaciones a gran escala existentes en la actualidad, debido a la ingente cantidad de energía que hay que suministrar hasta conseguir que la operación se lleve a cabo de forma autotérmica, esto es, que el calor que desprende la reacción de oxidación pueda suministrar la energía necesaria a la alimentación fresca para alcanzar las condiciones de operación. En este sentido, la temperatura de entrada del efluente al reactor es un parámetro muy importante que marca el devenir de la reacción y por tanto la energía que se desprende para aumentar la temperatura del propio fluido que a su vez calentará la alimentación.

Mediante el modelo transitorio construido se han estudiado nuevas alternativas y estrategias de puesta marcha para las plantas OASC. Estudiando el tiempo necesario para el arranque y los esfuerzos a los que se ve sometidos los materiales. A continuación se describe la puesta marcha convencional y la nueva estrategia de arranque propuesta.

PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA CONVENCIONAL

En una planta piloto convencional con un esquema como el de la **Fig. 64**, el procedimiento de arranque consiste en introducir la alimentación, tanto aire como residuo diluido, en condiciones ambiente e ir calentando y aumentando la presión gradualmente en circuito abierto.

El aumento de presión en la planta se consigue gracias a una válvula reguladora de presión situada a la salida del circuito, previa la separación del efluente en líquido y gas. Gracias al lazo de control asociado, se puede fijar la presión aguas abajo de la válvula. De esta forma, durante el proceso de arranque se va aumentando la presión secuencialmente hasta conseguir los 250 bar necesarios para la operación en fase supercrítica. La dinámica del sistema hasta alcanzar un valor de presión constante en cada cambio introducido es relativamente rápida, requiriendo de aproximadamente una hora hasta alcanzar los 250 bar de operación.

Para el calentamiento del sistema, el tramo previo a la entrada al reactor cuenta con una resistencia arrollada a la tubería. De esta forma y simultáneamente al aumento de presión, se consigue un aumento paulatino de la temperatura, hasta alcanzar a la entrada del reactor una temperatura capaz de mantener la reacción. Sin embargo, la dinámica de aumento de temperatura en el sistema es mucho más lenta que el aumento de presión, requiriendo un mayor espacio de tiempo hasta alcanzar una temperatura a la entrada en torno a los 430°C.

Con este procedimiento de arranque, al trabajar en circuito abierto, el calentamiento del fluido es muy costoso tanto en tiempo como en energía requerida, ya que son necesarias varias horas para ir aumentando la temperatura y la presión de forma simultánea.

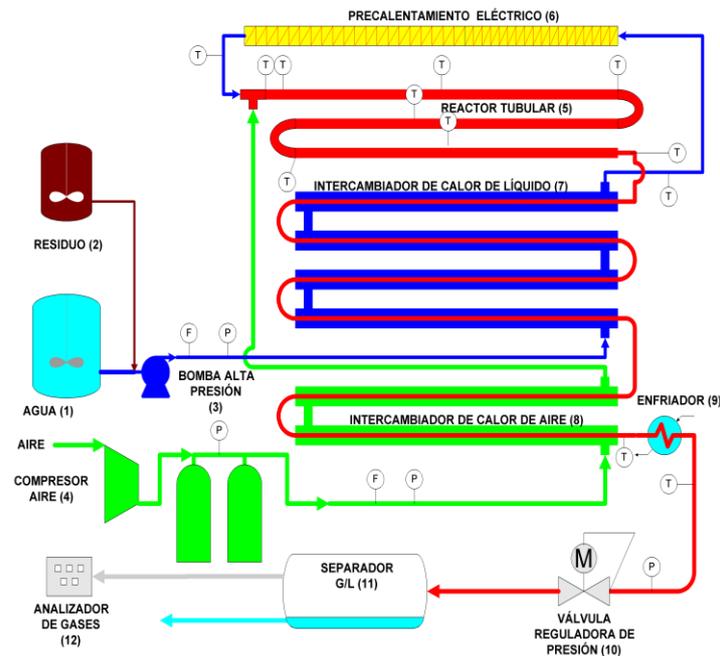


Fig. 64. Diagrama de flujo general de una planta piloto de oxidación hidrotérmica convencional.

Por ello, con este sistema de arranque convencional, el escalamiento de una planta OASC a nivel industrial supone problemas técnicos y costes económicos difícilmente asumibles. Ante esta situación, es necesario investigar nuevas estrategias de puesta en marcha que optimicen este proceso.

NUEVA ESTRATEGIA DE PUESTA EN MARCHA

Ante las dificultades que presenta la puesta en marcha convencional, a continuación se propone una nueva estrategia de arranque basada en un calentamiento en estático previo que permita minimizar el tiempo y la energía requeridos.

El proceso de aumento de presión de la planta hasta alcanzar los 250 bar de operación se sigue realizando de forma convencional, es decir, aumentando la presión paulatinamente en circuito abierto mediante la válvula reguladora y sin alimentar el residuo, utilizando únicamente agua y aire. Una vez que esta todo el sistema a la presión de operación, se detiene la alimentación y se cierra la válvula reguladora, consiguiendo mantener toda la planta embudada de fluido y a la presión de operación.

Una vez llegado este punto, se procede a calentar la planta en estático. Para ello, es necesario introducir algunas modificaciones sobre el diseño de la planta inicial, instalando resistencias arrolladas a todas las tuberías, tanto reactor como intercambiadores de líquido y aire. Esto permite aumentar homogéneamente la temperatura del fluido en toda la planta de forma más eficiente.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura de calentamiento inicial con toda la planta a la presión de operación, se pone en marcha el sistema y se inyecta el residuo puro directamente a la entrada del reactor, donde se pondrá en contacto con el efluente calentado en estático, tal y como se observa en la Fig. 65.

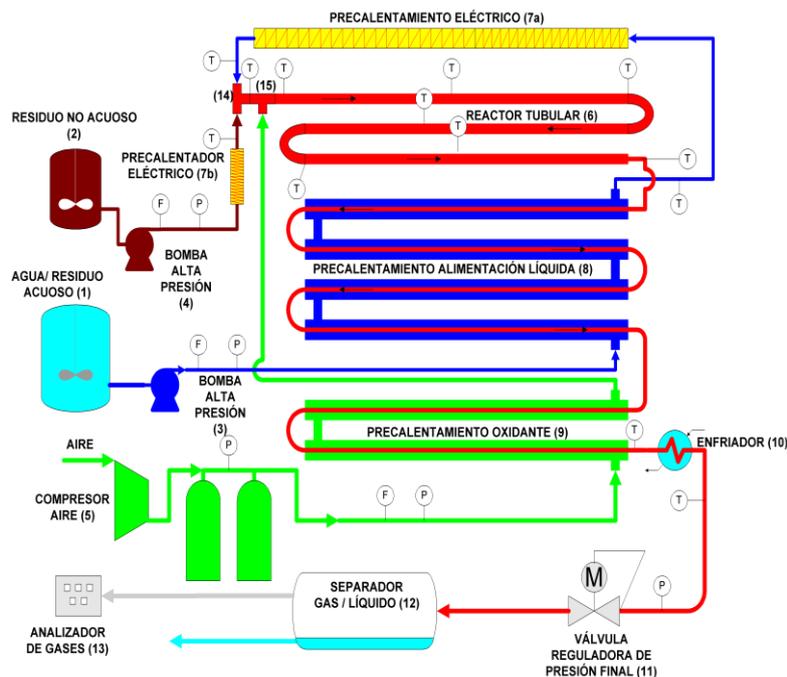


Fig. 65. Diagrama de flujo general de la planta piloto de oxidación hidrotérmica propuesta.

Para conseguir que el efluente de entrada al reactor alcance una temperatura en torno a los 430°C, es necesario mantener la resistencia del precalentamiento existente e instalar otra que precaliente el residuo antes de la inyección. Ambas resistencias deben de suministrar una potencia que permita calentar el fluido desde las condiciones de partida hasta la temperatura de entrada necesaria para que el sistema sea autotérmico tras la reacción.

Así, una vez que se arranca la planta, el efluente de entrada al reactor se encuentra a temperaturas alrededor de los 430°C permitiendo el correcto desarrollo de la reacción y consiguiendo a la salida un efluente con el potencial energético necesario para calentar la alimentación fresca.

De acuerdo con la estrategia propuesta y con el objetivo de ahorrar la mayor energía posible en el calentamiento estático de la planta, a continuación se estudiará este proceso utilizando como variables de operación la temperatura de calentamiento inicial y porcentaje de residuo a introducir. La variación de estas variables generará diferentes campos de temperaturas en el reactor que por un lado, deben de ser lo suficientemente altos para que la reacción sea autotérmica, pero a su vez, estarán limitados por la resistencia del material y la velocidad de reacción mínima necesaria. Por ello, es

importante encontrar un compromiso entre ambas variables con la finalidad de optimizar el consumo de energía al mínimo.

En este sentido, para analizar diferentes condiciones en el proceso de arranque, se ha realizado un estudio imponiendo temperaturas de calentamiento iniciales de 200, 250 y 300°C y porcentajes de residuo a la entrada de 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 y 3% en masa de disolución.

Pero previo al análisis de los resultados obtenidos, es necesario conocer la resistencia del acero AISI 316L frente a la presión, para establecer los límites de operación del reactor. De acuerdo con las especificaciones del material, extraídas de hojas de datos suministradas por el fabricante (HOKE), en la **Tabla 12** se presenta la presión máxima de trabajo permitida en función de la temperatura de operación. Asociada a cada par de valores de presión y temperatura, también se ha calculado la presión máxima que puede soportar el material.

T(°C)	P _{max} (bar)	σ _{max} (MPa)	T(°C)	P _{max} (bar)	σ _{max} (MPa)	T(°C)	P _{max} (bar)	σ _{max} (MPa)
204	401,5	120,11	371	363,5	108,68	538	341,3	101,99
232	401,5	120,1	399	359,1	107,36	566	336,8	100,64
260	401,5	120,09	427	352,4	105,34	593	276,6	82,63
288	390,3	116,73	454	350,2	104,68	649	165,1	49,31
316	379,2	113,4	482	347,9	103,98	677	122,7	36,64
343	372,5	111,38	510	343,5	102,66	704	91,5	27,32

Tabla 12. Presiones y tensiones máxima de trabajo en función de la temperatura (HOKE).

Puesto que la presión de trabajo de la planta es aproximadamente fija en torno a los 250 bar, de acuerdo a los datos anteriores, la temperatura de operación en el reactor no podrá sobrepasar los 600°C. En las **Fig. 66** se muestran los perfiles de temperaturas del fluido en el reactor en régimen estacionario, que será donde se alcancen las máximas temperaturas y cuyo valor es independientemente de la temperatura de calentamiento inicial.

Como se puede apreciar para porcentajes de 2,5 ó 3%, las temperaturas en el fluido que se alcanzan superan claramente la máxima admisible por el material. Por tanto, el porcentaje de residuo a la entrada del reactor debe de ser igual o inferior al 2%.

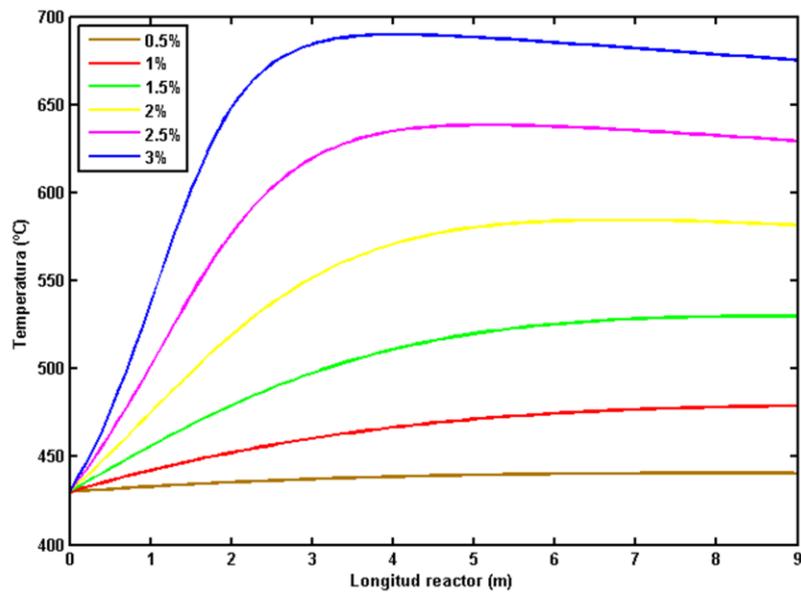


Fig. 66. Perfil de temperaturas en el fluido en régimen estacionario para diferentes porcentajes de residuo alimentado.

Pero la temperatura máxima de operación no es la única limitación a tener en cuenta, ya que también se generan tensiones en el acero del reactor debido a los gradientes de temperaturas que se crean al ponerse en contacto un fluido a 430°C, con la tubería que se encuentra a una temperatura considerablemente menor, que viene fijada por el calentado inicial en estático. Con el objetivo de estudiar las posibles tensiones que se puedan generar en el reactor mediante el modelo explicado en el apartado 3.1.7, se ha simulado la puesta en marcha desde el instante inicial, con toda la tubería embutida de fluido en estático a la temperatura de calentamiento, hasta que se alcanza el régimen estacionario tras alimentar el reactor a 430°C.

Durante todo el proceso transitorio de arranque, se ha determinado el instante de tiempo donde las tensiones son máximas, con el fin de representar el peor escenario posible que puede tener lugar. Pero debido al enorme esfuerzo computacional requerido para la simulación de estos casos, únicamente se han calculado los cuatro primeros metros de reactor, donde debido al mayor porcentaje de residuo inicial, se alcanzarán las temperaturas mayores, generando en consecuencia mayores tensiones.

En las siguientes figuras se muestra para cada caso objeto de estudio, el campo de tensiones en el acero del reactor para el instante de tiempo donde el gradiente de temperaturas de entre la pared interior y exterior de la tubería es máximo.

Temperatura de calentamiento inicial = 200°C

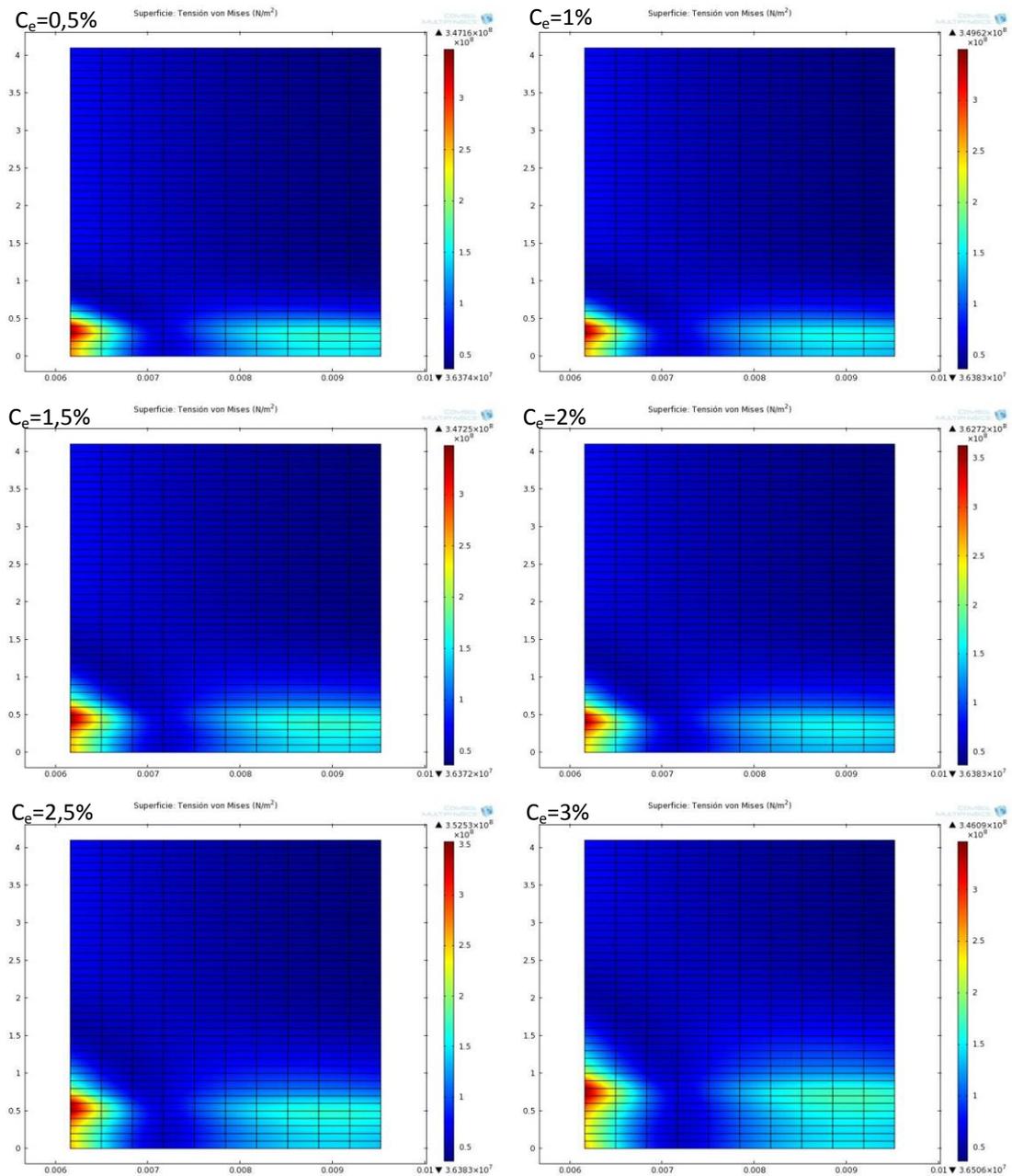


Fig. 67. Máximas tensiones generadas en el reactor para diferentes porcentajes de residuo a la entrada, partiendo de una temperatura de calentamiento de 200°C.

Temperatura de calentamiento inicial =250°C

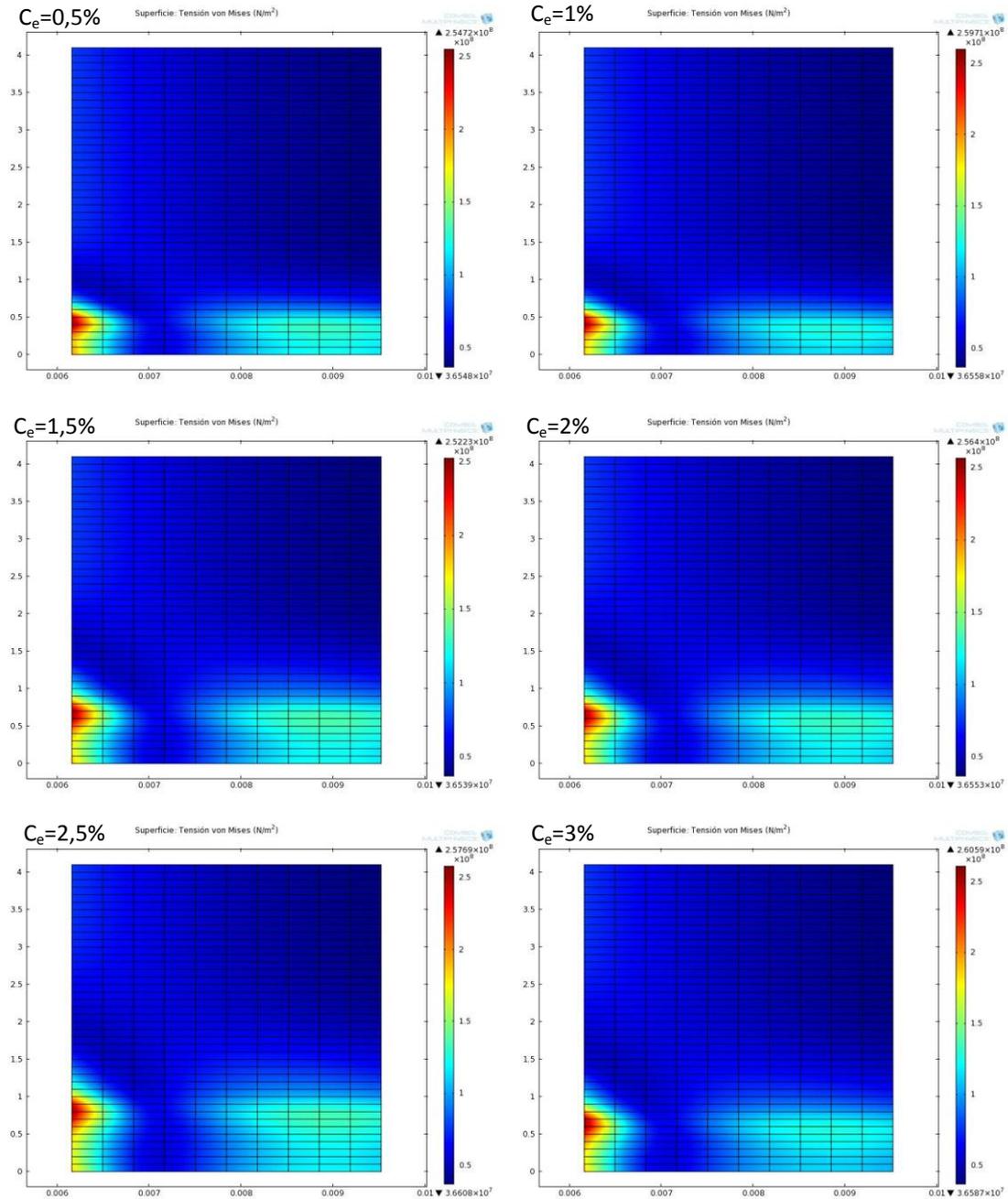


Fig. 68. Máximas tensiones generadas en el reactor para diferentes porcentajes de residuo a la entrada, partiendo de una temperatura de calentamiento de 250°C.

Temperatura de calentamiento inicial =300°C

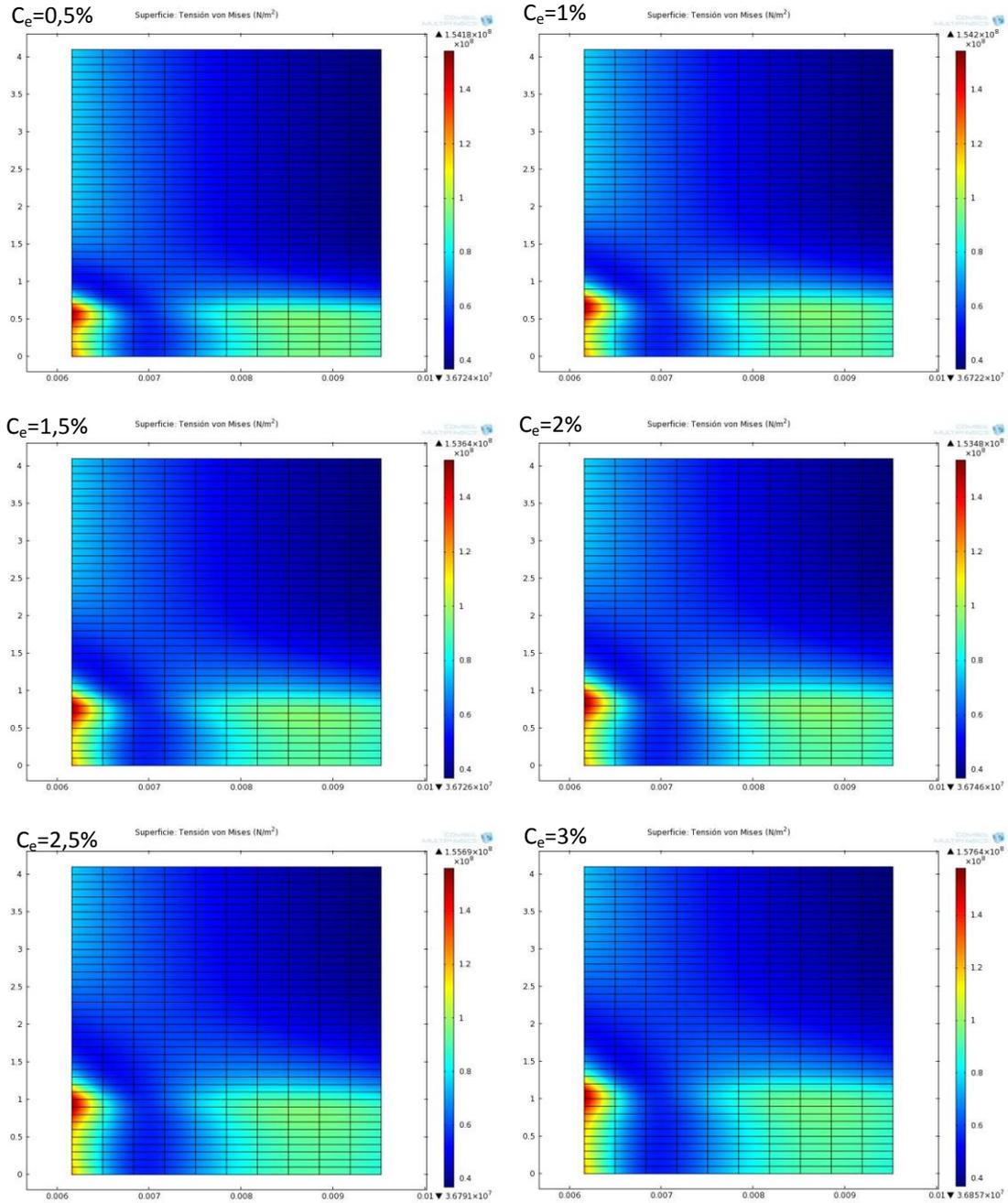


Fig. 69. Máximas tensiones generadas en el reactor para diferentes porcentajes de residuo a la entrada, partiendo de una temperatura de calentamiento de 300°C.

De acuerdo a los datos mostrados en las figuras anteriores, en la **Tabla 13** se resumen las máximas tensiones alcanzadas para cada caso estudiado anteriormente. Tomando como referencia las máximas tensiones admisibles calculadas en la **Tabla 12**, se puede observar que en cualquiera de los casos estudiados la máxima tensión que se generan es superior a las que soporta el material.

		Concentración de residuo a la entrada					
		0,5%	1%	1,5%	2%	2,5%	3%
Temperatura calentamiento	200 °C	347,16	349,62	347,25	362,72	352,53	346,09
	250 °C	254,72	259,71	252,23	256,4	257,69	260,59
	300 °C	154,18	154,2	153,64	153,48	155,69	157,64

Tabla 13. Tensiones máximas alcanzadas en el reactor en MPa.

Es importante indicar, que para el cálculo de tensiones se ha tomado el campo de temperaturas del instante de tiempo en el cual la diferencia de temperatura entre la pared interior y exterior de la tubería es máxima. Lo que provoca que al aumentar el porcentaje de residuo introducido, no aumente proporcionalmente la máxima tensión generada, ya que puede ocurrir que en cada caso la tensión máxima se dé en un instante de tiempo diferente, dónde a pesar de generar un menor valor de pico, se produce una mayor extensión de tensiones generadas en el acero.

Tras el estudio de los diferentes casos propuestos para el proceso de arranque de una planta piloto, fijando las temperaturas de calentamiento inicial y el porcentaje de residuo, se ha calculado la máxima temperatura de operación y las tensiones generadas. A la luz de los resultados obtenidos, se puede concluir que para que no se produzcan tensiones que afecten a la integridad mecánica de los materiales, es necesario calentar inicialmente la planta en estático a una temperatura superior a los 300°C. Además, el porcentaje de residuo a alimentar, debe de ser igual o inferior al 2% para no sobrepasar las temperaturas máximas.

A modo de resumen y para ilustrar la evolución temporal del arranque, calentando inicialmente en estático hasta 300°C y alimentando el reactor con un porcentaje de residuo del 2%, a continuación se muestra el campo de temperaturas y de tensiones a lo largo del tiempo.

En la **Fig. 70** se muestran los perfiles de temperaturas en el fluido para cada instante de tiempo. Se puede apreciar cómo a medida que arranca el proceso, la temperatura del fluido va aumentando desde los 300°C de partida, hasta alcanzar el régimen estacionario, entorno a los 30 min. También se observa cómo durante el periodo de calentamiento se produce el cambio de estado a la fase supercrítica en los alrededores de los 380°C.

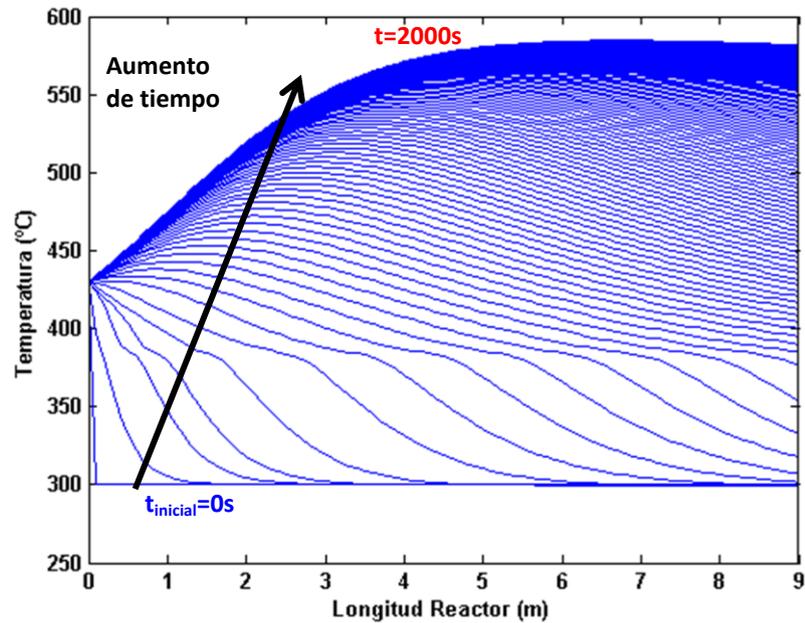
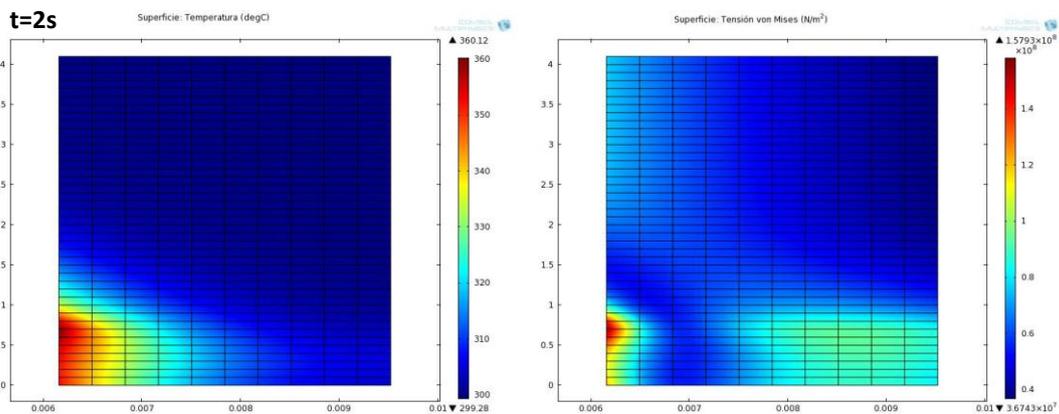
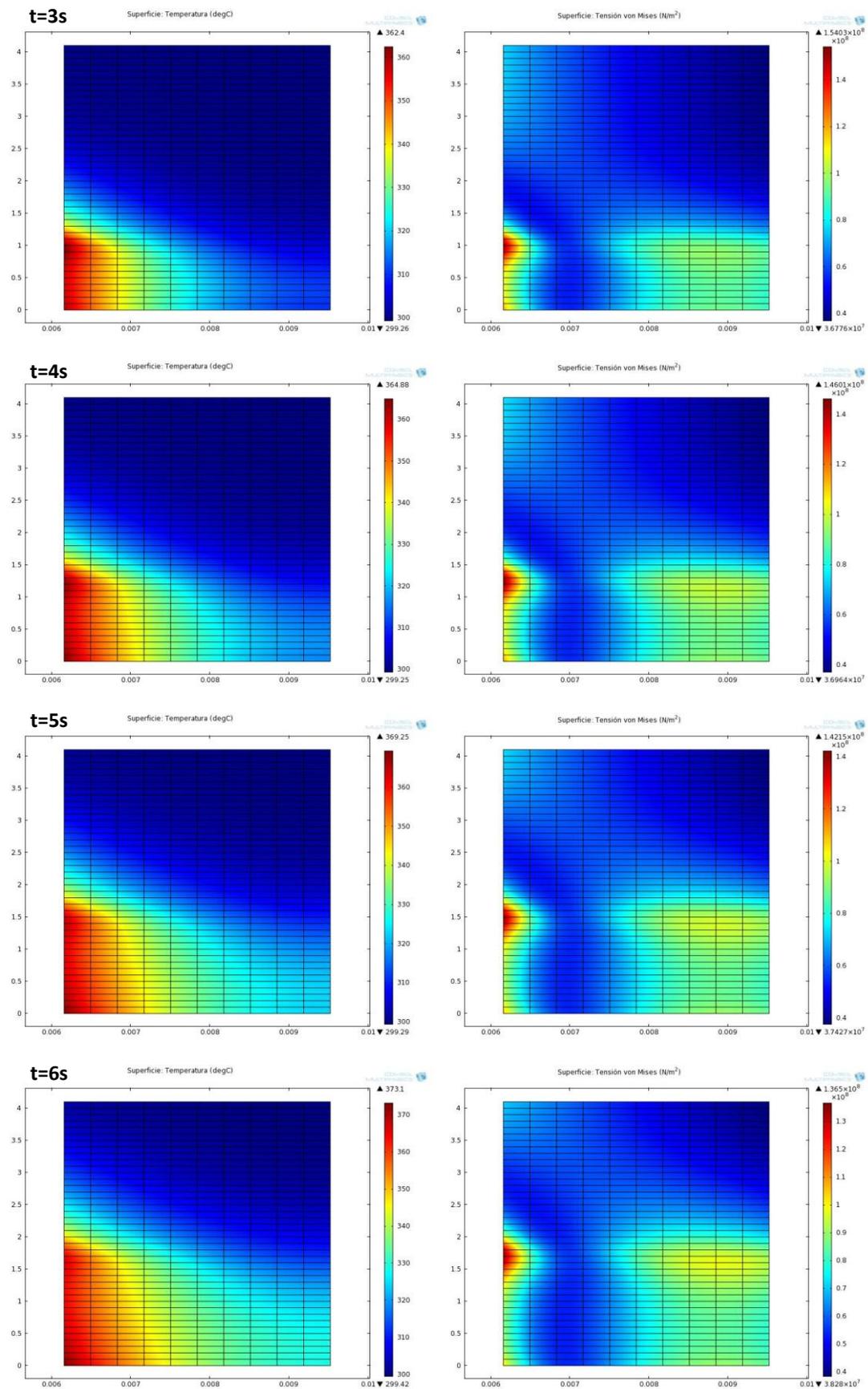
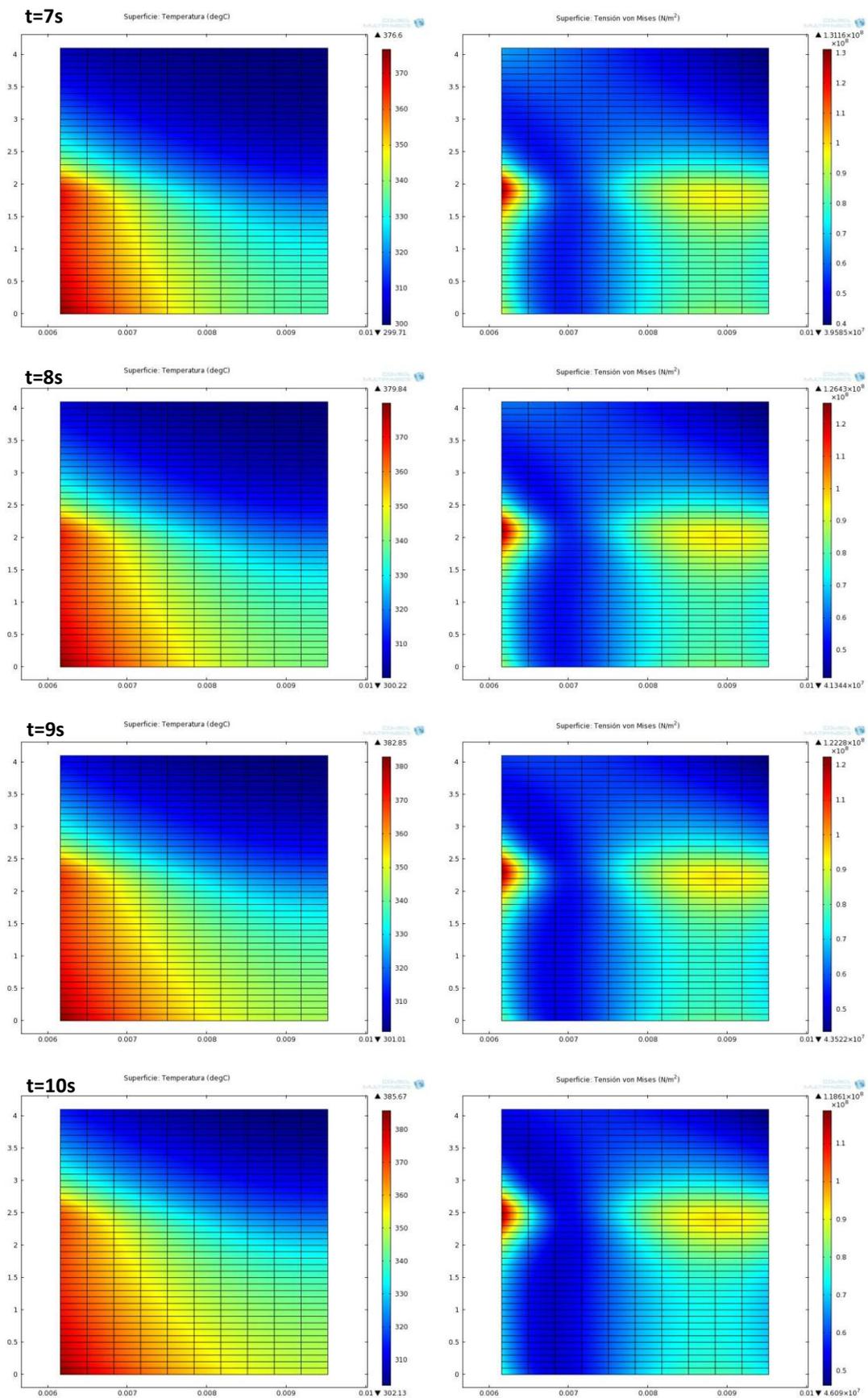


Fig. 70. Perfil de temperaturas en cada instante de tiempo.

En la Fig. 71, se muestran paralelamente el campo de temperaturas en el acero de la tubería (izquierda) y las tensiones generadas (derecha) para los primeros instantes de tiempo. Se observa cómo en los instantes iniciales los gradientes de temperaturas radiales son mayores y por tanto se generan tensiones más grandes y a medida que el tiempo transcurre los gradientes disminuyen produciéndose el desplazamiento longitudinal del máximo de temperaturas y consecuentemente la disminución de las tensiones generadas.







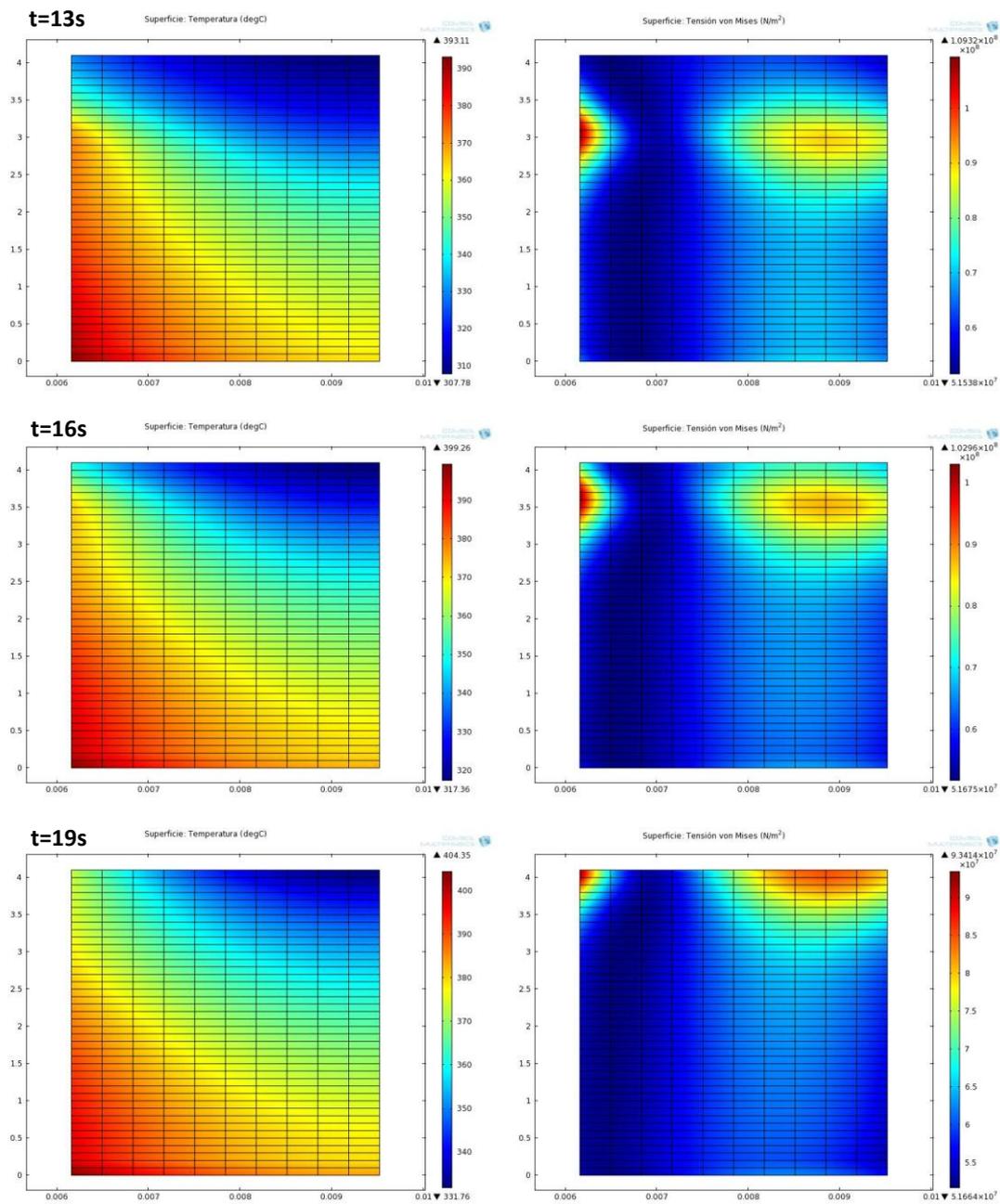


Fig. 71. Temperaturas y tensiones en la tubería generadas durante el proceso de arranque de la planta partiendo de una temperatura de calentamiento inicial de 300°C y un porcentaje de residuo del 2%.

En conclusión, debido a la enorme cantidad de energía necesaria para la puesta en marcha de una planta piloto de oxidación supercrítica, en este apartado se ha propuesto una estrategia de arranque alternativa a la convencional, consistente en un calentamiento previo del fluido en estático hasta alcanzar una temperatura de partida para la puesta en marcha. Calentar el fluido en estático, permite un ahorro de energía respecto al calentamiento convencional en circuito abierto, a la vez que, reduce el tiempo de arranque. Como se puede apreciar en la **Fig. 70**, en 30 minutos se alcanza la operación en régimen estacionario.

A continuación se muestra de forma sencilla, una comparación en términos de masa entre los dos métodos de arranque tratados. Como muestra la **Fig. 72**, para el arranque convencional es necesario suministrar una energía de 2800 kJ/kg tratado, mientras que en el arranque propuesto, esta energía desciende hasta 1300kJ/kg, debido a que no es necesario alcanzar la fase supercrítica. Con este arranque, la energía necesaria para conseguir la transición a la fase supercrítica es aportada por la reacción de oxidación cuando el residuo es inyectado inicialmente.

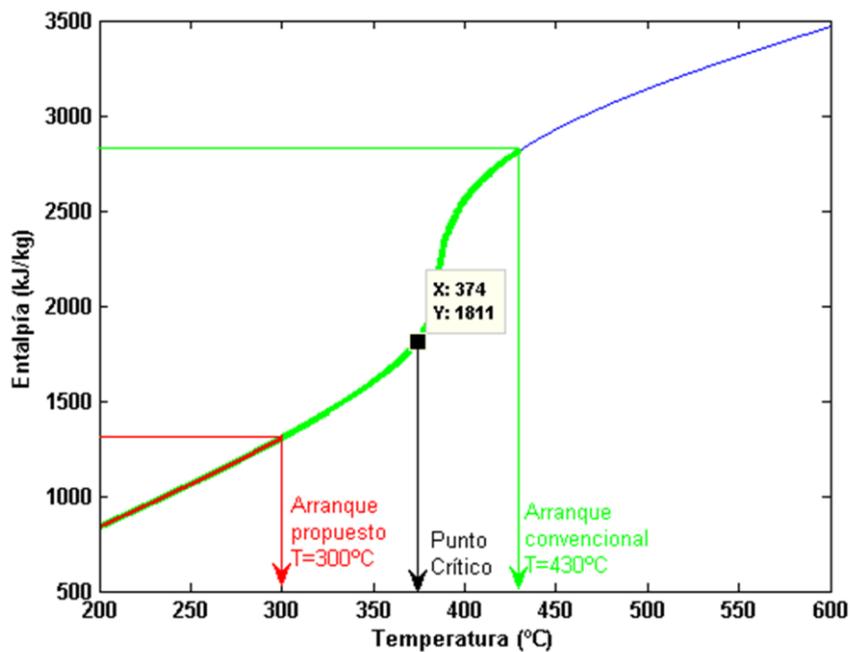


Fig. 72. Comparación en términos de masa de los métodos de arranque

De los diferentes casos de operación estudiados, en cuanto a porcentaje inicial para alimentar el reactor, queda claro que para no superar las temperaturas máximas de trabajo, debe de ser igual o inferior al 2%. Sin embargo, las máximas tensiones generadas en la tubería por la diferencia de temperaturas entre el fluido y el acero de la propia tubería en el momento del arranque, han resultado ser superiores a la máximas permitidas para los tres casos objeto de estudio, es decir, partiendo de una temperatura inicial de 200, 250 y 300°C respectivamente.

En la **Fig. 73** se muestran las tensiones generadas durante el proceso de arranque producido a partir de una temperatura de calentamiento inicial de 300°C y un porcentaje de residuo alimentado del 2%. Como se puede apreciar a medida que pasa el tiempo, la temperatura en la pared interna de la tubería en contacto con el fluido que entra va aumentando. Sin embargo, el gradiente térmico que se genera a lo largo del espesor de la tubería va disminuyendo, desde el primer instante en que se pone en contacto con el fluido caliente alimentado, en adelante.

Aunque las tensiones van disminuyendo de forma brusca desde la puesta en marcha, en los 13s iniciales los valores alcanzados son superiores a los máximos permitidos por el material, pudiendo provocar daños estructurales permanentes. De acuerdo a la evolución temporal de las tensiones mostradas en la **Fig. 71**, la localización de los valores máximos generados se van desplazando longitudinalmente a lo largo del reactor a medida que pasa el tiempo, alcanzando en los 13s iniciales los 3,5 primeros metros de reactor, que se encuentran sometidos a mayores tensiones que las que admite el material. Ante esta situación, una de las posibles soluciones es la construcción del reactor en tramos hechos de diferente material, de forma que exista un tramo inicial compuesto por materiales más resistentes que el acero, como las aleaciones de titanio que pueden llegar a soportar más de 400MPa a 550°C, y en el resto del reactor se mantiene el aceros AISI 316L utilizado. De esta forma se solventaría el problema de las tensiones generadas y se optimizaría el proceso de puesta marcha.

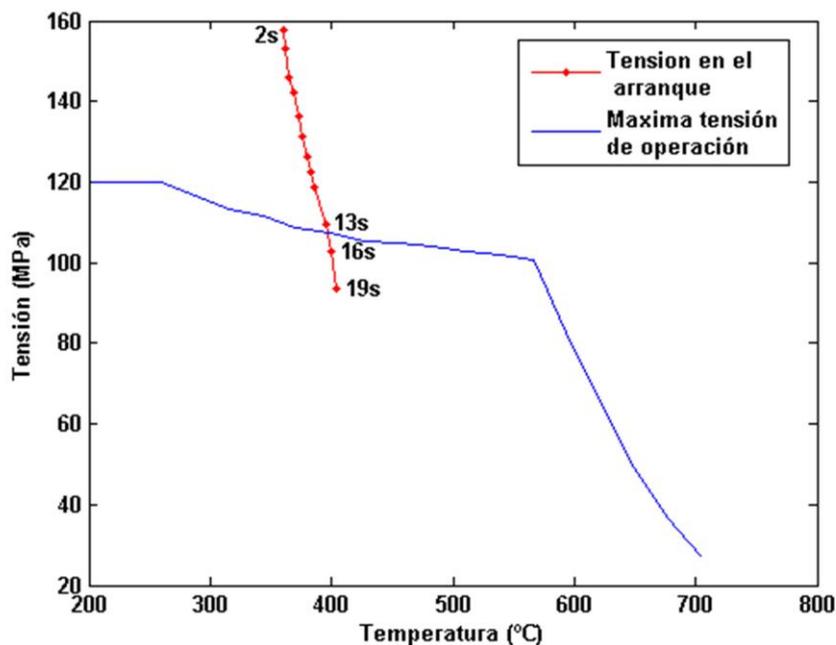


Fig. 73. Tensiones máximas admisibles por el material y tensiones generadas en el proceso de arranque, calentando previamente la planta hasta una temperatura de 300°C e introduciendo un porcentaje de residuo del 2%.

5.1.3 INYECCIONES EN EL REACTOR

Como se ha visto anteriormente, las temperaturas que se alcanzan en el reactor no puede superar los límites de resistencia del material, que para una presión de trabajo de 250 bar vienen marcados por una temperatura máxima de 600°C. Ante esta situación, en los casos estudiados para no superar estas condiciones, el porcentaje inicial de residuo alimentado ha sido inferior al 2%, limitando la capacidad de operación de la planta. Una de las soluciones que se plantea ante esta restricción, son las inyecciones de agua de atemperación distribuidas a lo largo del reactor, consiguiendo una reducción local de temperatura y haciendo posible incrementar la concentración del residuo a introducir y por tanto la capacidad de tratamiento del reactor.

Mediante el modelo transitorio se puede estudiar el proceso de inyección de agua y los parámetros de influencia tales como la posición de las inyecciones o la temperatura y el gasto de inyección. Para el caso de un porcentaje de residuo inicial del 3% en masa, los perfiles de temperatura en el reactor en régimen estacionario, alcanzan valores cercanos a los 700°C como se puede observar en la **Fig. 74**, superando con creces la máxima temperatura de operación permitida.

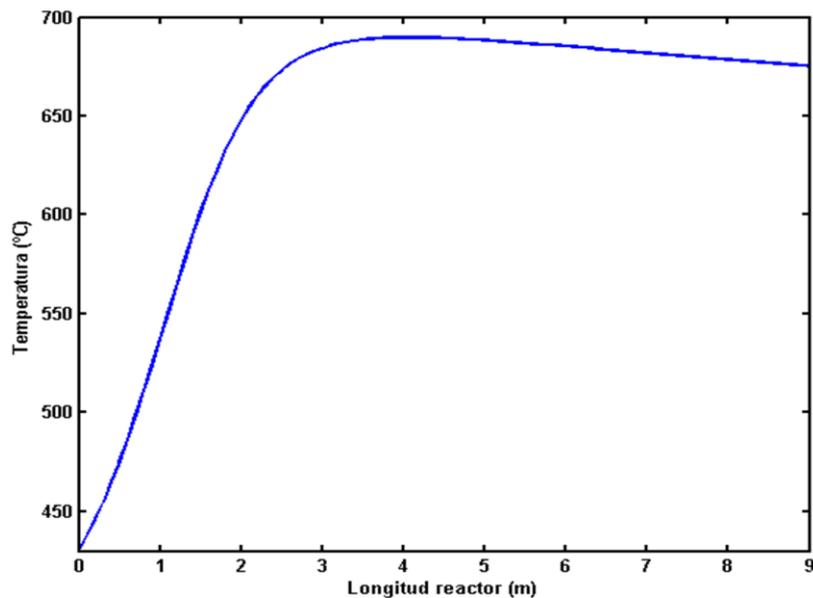


Fig. 74. Perfil de temperaturas estacionario para un porcentaje de residuo del 3%.

Con las inyecciones de agua de atemperación podemos mantener las temperaturas en valores inferiores a los 600°C, pero para ello es necesario determinar el número de inyecciones, la localización, la temperatura y el caudal de inyección.

Para el caso anterior, donde se parte de porcentaje inicial de residuo del 3%, debido al drástico incremento de temperatura en los primeros metros del reactor, la localización de la inyección debe

situarse a una distancia igual o inferior a 1,5m de la entrada para evitar que la temperatura supere el límite del material. En cuanto a la configuración de las inyecciones, la disminución de temperatura se puede conseguir mediante una única inyección con un mayor gasto de agua o mediante dos inyecciones con el gasto distribuido. En la **Fig. 75** se puede observar la comparativa entre los dos casos en régimen estacionario, el primero con una única inyección de 2,2 kg/h de agua, y el segundo con dos inyecciones con caudales de agua de 1,5kg/h y 0,7kg/h respectivamente.

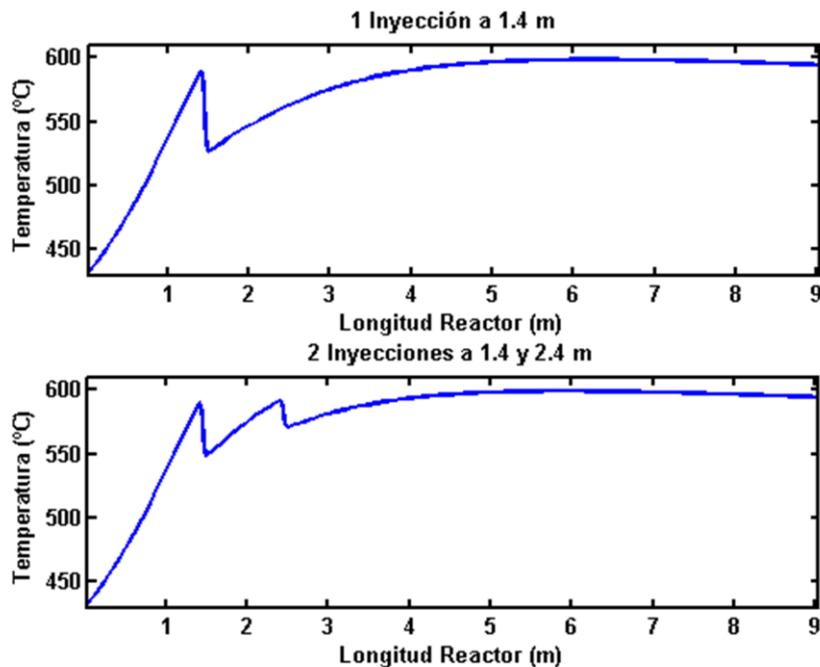


Fig. 75. Comparación entre una y dos Inyecciones de agua de atemperación.

Como se puede observar, a pesar de tener diferente número de inyecciones, la tendencia del perfil de temperatura es exactamente igual, alcanzando en la salida del reactor un valor de 590°C. Esto se debe a que el caudal de agua de atemperación inyectado es el mismo para ambos casos, variando únicamente su distribución, es decir, la localización donde se inyecta.

Pasando a estudiar otro parámetro de operación, en la **Fig. 76** se muestra la influencia del caudal de agua inyectada, en un caso donde la inyección esta situada a 2m de la entrada y la temperatura del agua es 25°C. Como es de esperar a medida que se aumenta el caudal de agua, el descenso de temperaturas en la zona de la inyección es mayor.

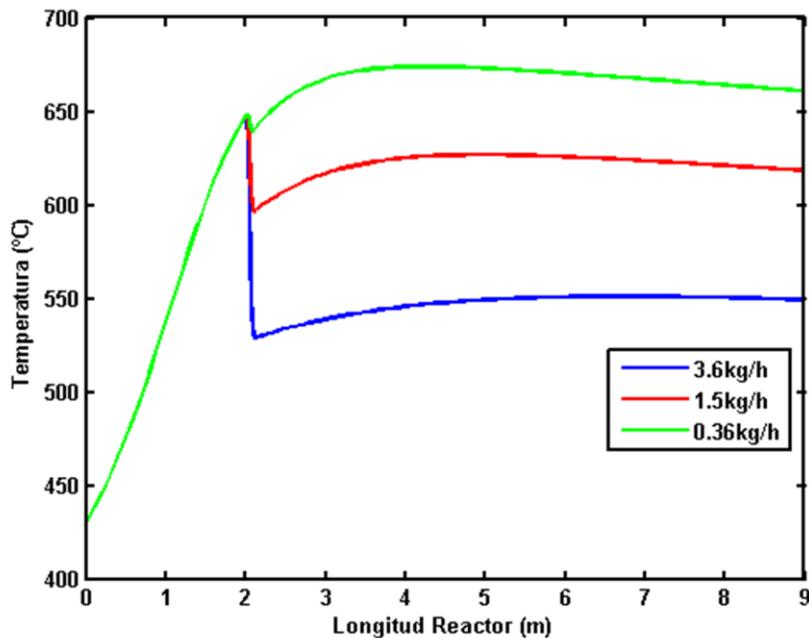


Fig. 76. Perfil de temperaturas estacionario para diferentes caudales de inyección.

Sin embargo, el caudal a inyectar es un parámetro muy importante cuya elección debe de ser bien estudiada, ya que en caso de inyectar menos caudal de lo necesario, se puede superar los límites del material. Y en el caso opuesto, si se inyecta más caudal, la temperatura de salida del efluente en el reactor desciende mucho, disminuyendo con ello el potencial energético de cara a su aprovechamiento para intercambio de calor, incluso en un caso extremo, llegando a alcanzar temperaturas tan bajas que provoquen una disminución de la velocidad de reacción por debajo de los valores necesarios para lograr que la reacción sea autotérmica,

En la **Fig. 77** se muestra un caso donde el caudal de agua inyectado es excesivamente superior al necesario, provocando finalmente la extinción de la reacción química. Como se puede observar, el reactor parte en un instante inicial de una temperatura uniforme de 430°C en toda su longitud, en los momentos iniciales la reacción aumenta timidamente la temperatura en los primeros metros del reactor, mientras que en los tramos tras la inyección, la temperatura empieza a caer bruscamente de acuerdo a la inercia del flujo, extendiéndose el enfriamiento hasta el final del reactor. Con el paso del tiempo, los perfiles de temperaturas siguen descendiendo, tanto en la parte anterior, como posterior a la inyección de agua, alcanzando en regimen estacionario el perfil de temperaturas marcado en rojo.

Para la nueva situación estacionaria alcanzada tras la inyección de agua, se puede ver como la reacción esta casi extinguida, produciéndose un descenso de temperatura en prácticamente toda la longitud del reactor, debido a que la energía de reacción que se genera es menor que la energía que se disipa como pérdidas de calor a través de la envolvente, haciendo que el proceso sea autotérmico

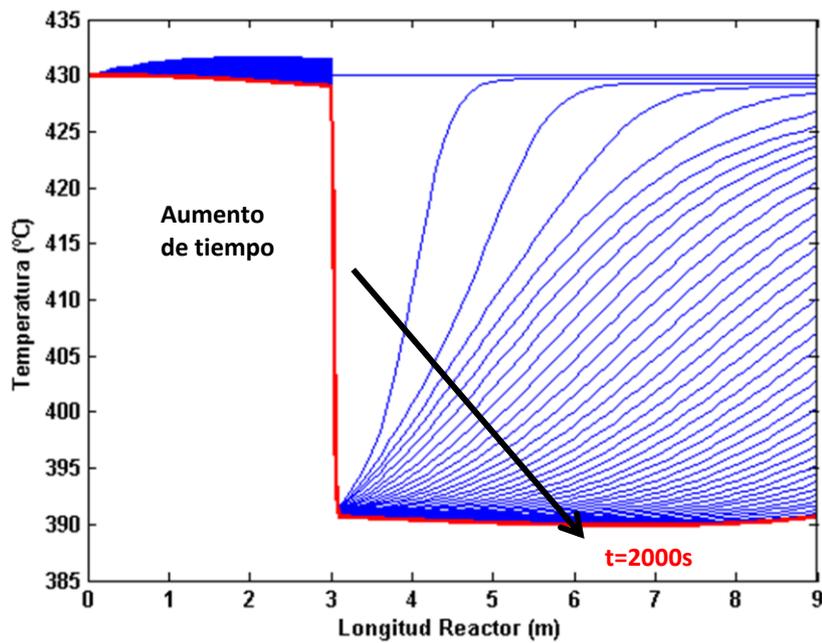


Fig. 77. Evolución temporal hasta extinción de la reacción.

En cuanto a la influencia de la temperatura del agua de atemperación, lo más lógico y eficiente es inyectar el agua tal y como se toma del medio, es decir, a temperatura ambiente. En la **Fig. 78** se puede observar a título de ejemplo, como varían los perfiles de temperaturas utilizando un mismo caudal de inyección pero tomando agua a diferentes temperaturas.

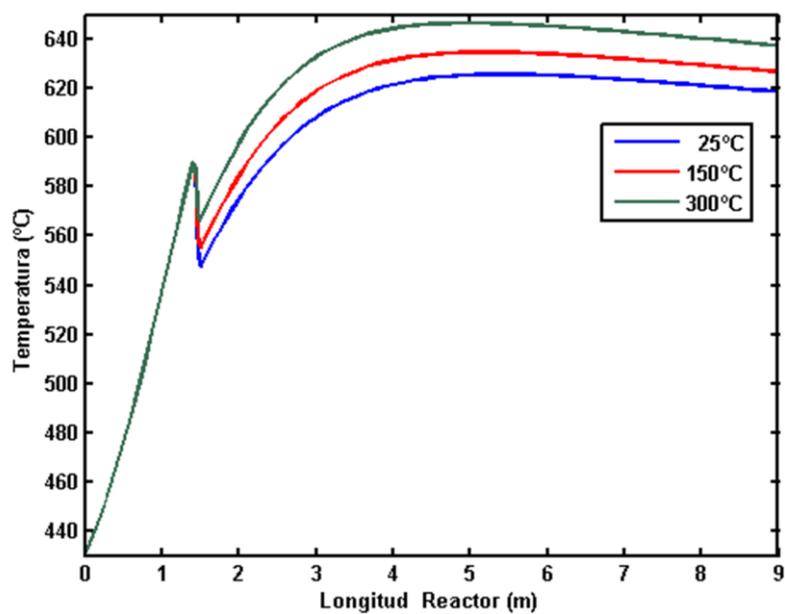


Fig. 78. Perfil de temperaturas estacionario para diferentes temperaturas de inyección.

Tras ver la influencia de las variables de operación en el proceso de inyección, finalmente y de forma ilustrativa, se va a estudiar la evolución temporal del proceso transitorio completo, alimentando el reactor con un porcentaje de residuo inicial del 3% y realizando una inyección de 2,2kg/h de agua a 1,4m de la entrada, para lograr que la temperatura no supere los 600°C.

Partiendo de un arranque en estático, tal y como se ha visto en el punto 5.1.2, y con las condiciones de operación anteriormente mencionadas, en la **Fig. 79** se puede observar el tiempo necesario para alcanzar la máxima temperatura permitida en diferentes puntos del reactor. Concretamente, para una longitud de reactor de 2 m, únicamente sería necesario que transcurrieran 100s para alcanzar los 600°C. Ante este comportamiento, para evitar superar el límite de los materiales se ha optado por realizar una inyección de agua de atemperación a una distancia de 1,4m y a partir de los 90s desde el momento en que arranca.

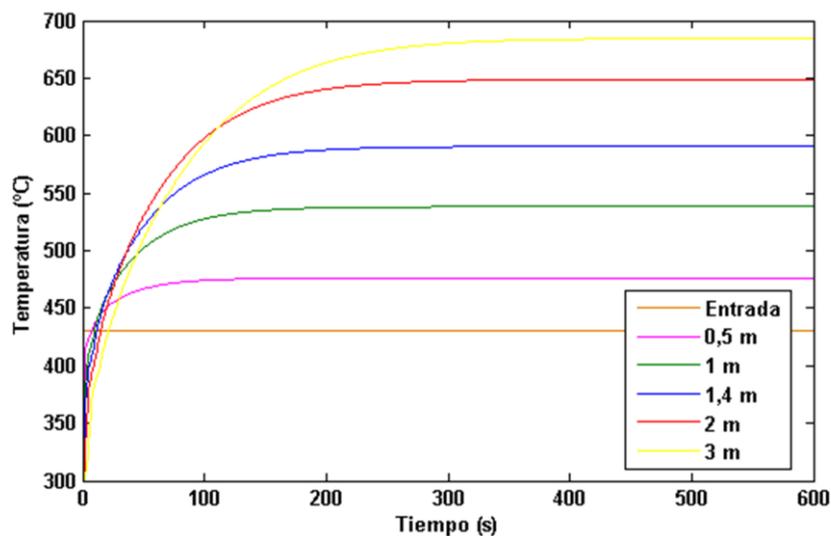


Fig. 79. Variación temporal de la temperatura en algunos puntos del reactor.

De acuerdo con la operación prevista, a continuación se muestran la variación de los perfiles de temperaturas que se originan en el reactor durante el proceso de inyección. Para ver más claramente la evolución temporal, el proceso se mostrará en tres etapas que evolucionan según el paso del tiempo.

En primer lugar se muestra el arranque del sistema hasta el momento antes de la inyección, cómo se puede ver en la **Fig. 80**, si continua la operación normal de funcionamiento sin la inyección del agua de atemperación, el perfil de temperaturas que se alcanza en el régimen estacionario vendrá marcado por la línea de color rojo, alcanzándose temperaturas cercanas a los 700°C.

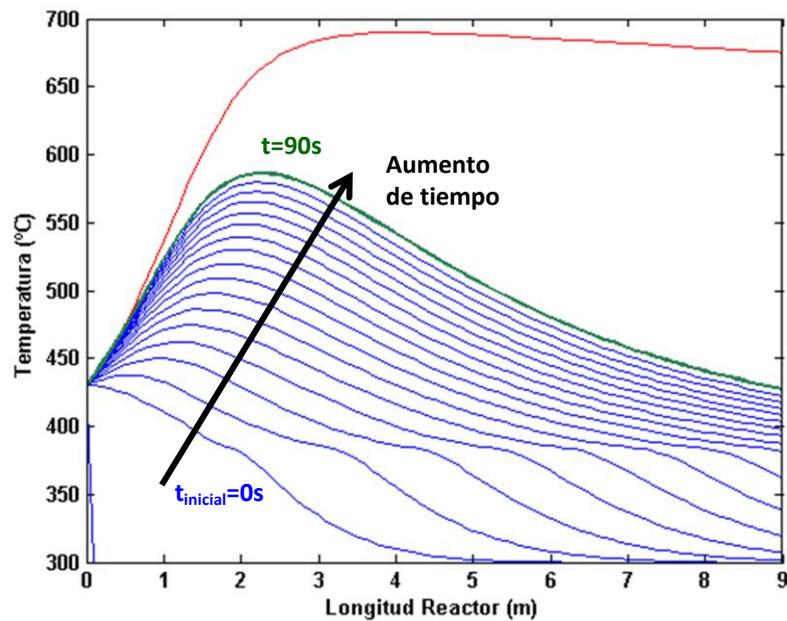


Fig. 80. Perfiles de temperaturas en el reactor para diferentes instantes de tiempo hasta antes de la inyección de agua de atemperación.

Por tanto, para que la temperatura no siga aumentando por encima de los límites de seguridad, a los 90s tras el arranque de la planta se comienza a inyectar agua de atemperación. En la **Fig. 82** se muestra el periodo de 10 segundos tras la inyección, donde se produce el enfriamiento localizado de la zona, produciendo una brusca caída de las temperaturas.

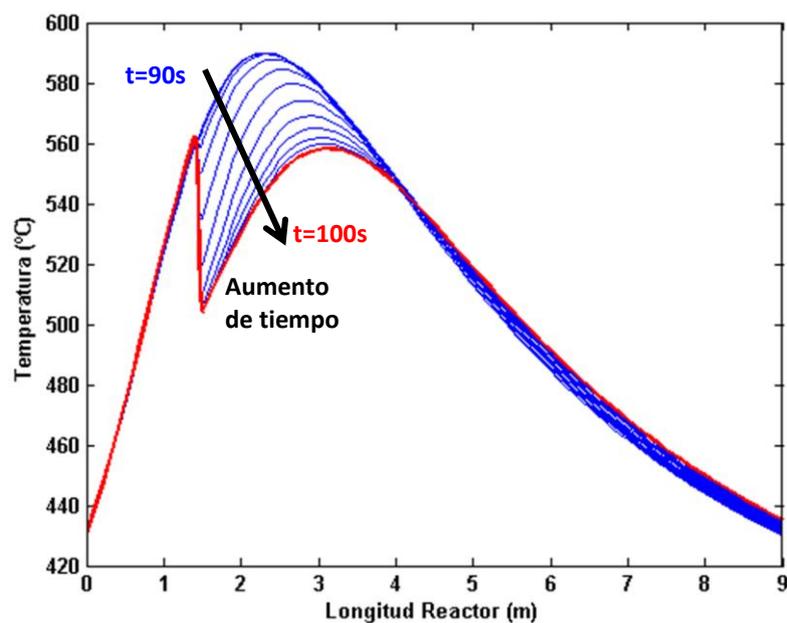


Fig. 81. Perfiles de temperaturas en el reactor para diferentes instantes de tiempo tras la inyección de agua de atemperación.

Y por último, en la **Fig. 82** se observa como una vez que se ha inyectado agua, los perfiles de temperatura siguen incrementándose según la velocidad de reacción, sin embargo, cuando se llega al régimen estacionario (línea verde) los valores que se alcanzan son mucho menores que si no hubiera inyección (línea roja).

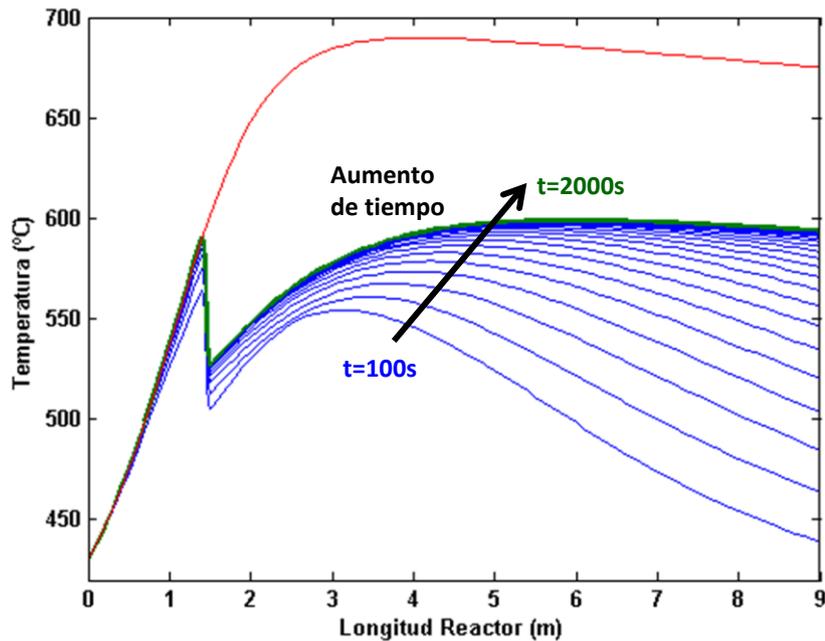


Fig. 82. Perfiles de temperaturas en el reactor para diferentes instantes de tiempo 20s después de la inyección de agua de atemperación.

En conclusión, mediante la inyección de agua de atemperación se consigue una reducción local de temperatura que permite aumentar la capacidad de tratamiento de las plantas y consecuentemente reducir costes de inversión, ya que los equipos necesarios para eliminar una misma cantidad de residuo son de menor tamaño. Como se ha estudiado, los parámetros de operación en las inyecciones de agua de atemperación, son la localización y el número de inyecciones, así como la temperatura y el caudal de estas.

La localización y el número de inyecciones es función del perfil de temperaturas del fluido en el reactor, que en gran medida depende de la cinética del residuo a oxidar. La utilización de residuos con cinéticas muy rápidas generará incrementos de temperaturas del fluido a pocos metros de la entrada del reactor, obligando a inyectar agua de atemperación para evitar que se superen los límites de operación.

La temperatura del agua de inyección será la que tenga el agua en condiciones ambientales. Al inyectar agua, además de la diferencia de temperaturas entre el fluido del interior del reactor y el agua

que se inyecta, también se está aumentando la densidad, es decir, la masa de fluido por unidad de volumen, aumentando por tanto la capacidad de absorción de calor. Sin embargo, se ha demostrado que es la diferencia de temperatura lo que tiene mayor influencia en el enfriamiento, siendo más eficiente inyectar un menor caudal de agua a temperatura más fría, que un caudal mayor a temperatura más caliente. Por tanto, debido a las elevadas temperaturas de operación del reactor y al contraste respecto a la temperatura ambiente, lo más eficiente es no calentar el efluente de inyección.

El caudal a inyectar es el parámetro más importante debido a las consecuencias que puede tener en el proceso. Por un lado, debe ser lo suficientemente elevado para conseguir el enfriamiento necesario para que las temperaturas no superen el límite máximo de los materiales. Pero a su vez, hay que tener especial cuidado en no enfriar más de lo necesario ya que se reduce considerablemente el potencial energético del efluente de salida, llegando incluso a extinguir la reacción en un caso extremo.