

Trabajo de Fin de Grado Ingeniería de la Energía

Modelo de un proceso de oxidación supercrítica con fines de aprovechamiento energético

Autor: Gregorio Ojuelos Moreno

Tutores: José Antonio Vélez Godiño y Francisco Hernández Rodríguez

**Dpto. Ingeniería de la Construcción y Proyectos
de Ingeniería**

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Sevilla, 2020



*Departamento de
Ingeniería de la Construcción
y Proyectos de Ingeniería*

Trabajo de Fin de Grado
Ingeniería de la Energía

Modelo de un proceso de oxidación supercrítica con fines de aprovechamiento energético

Autor:

Gregorio Ojuelos Moreno

Tutor:

Francisco Hernández Rodríguez

Profesor titular

Tutor externo:

José Antonio Vélez Godiño

Dpto. de Ingeniería de la Construcción y Proyectos de Ingeniería

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Trabajo de Fin de Grado: Modelo de un proceso de oxidación supercrítica con fines de aprovechamiento energético

Autor: Gregorio Ojuelos Moreno

Tutor: José Antonio Vélez Godiño y
Francisco Hernández Rodríguez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal

*A mi familia por su comprensión
y por nunca dejar de confiar en
mí.*

*A mis amigos por estar ahí y
escucharme en mis horas bajas.*

*A mi tutor por sus enseñanzas y
su constante disposición a
guiarme.*

En el presente trabajo se realiza un estudio de viabilidad técnico sobre la oxidación supercrítica (OSC) de aguas residuales mediante un modelo estacionario multizona. En dicho modelo se realizará una optimización de las condiciones de operación del proceso buscando un equilibrio entre la conversión de materia orgánica de la reacción y el aprovechamiento energético de los excedentes del proceso.

En primer lugar se han estudiado las características del agua supercrítica y se ha observado que gracias a sus propiedades tiene mucho potencial como medio donde realizar diferente tipo de reacciones. En estado supercrítico el agua es capaz de disolver diferentes gases como el O_2 , H_2 y CO_2 además de compuestos orgánicos como hidrocarburos formándose una única fase. Además, debido al valor del producto iónico del agua en estado supercrítico se favorecen las reacciones de radicales libres. A raíz de estudiar estas propiedades se conocieron los parámetros principales que condicionan el proceso.

Después se realizó una revisión bibliográfica del estado del arte de la tecnología de la oxidación supercrítica de aguas residuales. En esta revisión se examinaron las características de la tecnología de la OSC de aguas residuales, las diferentes tipologías de reactor que existen en el mercado y los métodos de aprovechamiento energético más comunes.

Tras analizar el estado actual de la tecnología se pasó a realizar el modelo de una planta real. Lo primero que se programó fue el reactor con sus ecuaciones de gobierno, cinética química de la reacción y las pérdidas de calor del equipo. Se fijó un objetivo de destrucción de la materia orgánica y se calculó con ello la longitud necesaria que debía tener el reactor para alcanzarlo. Se realizaron las correcciones necesarias hasta obtener resultados veraces antes de pasar a comprobar si el proceso era autosostenible térmicamente. Para esta tarea se emplearon recuperadores de calor que precalentaban la carga con el efluente del reactor. Una vez comprobado que en efecto se podía autoabastecer térmicamente el proceso debido a que la reacción de oxidación es exotérmica, se realizaron una serie de estudios para ver cómo afectaba la modificación de ciertas condiciones de operación al proceso.

Por último se examinaron diferentes alternativas para aprovechar la energía térmica del efluente. Con unas condiciones fijas para todos los métodos se estudiaron cualitativa y cuantitativamente cada unas de las vías tanto de generación de energía térmica como de generación de energía eléctrica, y se sacaron conclusiones sobre qué métodos son más apropiados para aprovechar la energía del efluente dada la baja temperatura de la fuente de calor. No se consiguió abastecer el consumo eléctrico de la instalación, pero no se ha descartado que sea posible dadas otras condiciones de operación.

In the present work, a technical feasibility study is performed on the supercritical oxidation (SCO) of wastewater using a multizone stationary model. In this model, an optimization of the operating conditions of the process will be carried out, seeking a balance between the conversion of organic matter of the reaction and the energy use of the process surpluses.

In the first place, the characteristics of supercritical water have been studied and it has been observed that thanks to its unique properties it has great potential as a medium to carry out different types of reactions. In the supercritical state, water is capable of dissolving different gases such as O₂, H₂ and CO₂ as well as organic compounds such as hydrocarbons, forming a single phase. Furthermore, due to the value of the ionic product of water in the supercritical state, free radical reactions are favoured. As a result of studying these properties, the main parameters that affect the process were identified.

Afterwards, the published literature of the state of the art of the technology of the supercritical oxidation of wastewater was reviewed. In this evaluation, the characteristics of the SCO of wastewater technology, the different types of reactors that exist in the market and the most common energy utilisation methods were examined.

After analysing the current state of technology, the model of a real SCO plant was developed. The first thing that was programmed was the reactor with its governing equations, chemical kinetics of the reaction and the heat losses of the equipment. A target of destruction of the organic matter was then set, and the needed length of reactor to achieve it was calculated. Necessary corrections were made till accurate results were obtained before going on to test if the process was thermally self-sustaining. Heat recovery units were used for this task to preheat the load with the reactor effluent heat. Once it was verified that the process could indeed be thermally self-sufficient due to the fact that the oxidation reaction is exothermic, a series of studies were conducted to analyse how the modification of certain operating conditions affected the process.

Last but not least, different alternatives were examined to take advantage of the thermal energy of the effluent. Fixing the same conditions for all the methods, each of the routes of both thermal energy generation and electrical energy generation were studied qualitatively and quantitatively, and conclusions were drawn about which methods are more suitable to utilise the energy of the effluent given the low temperature of the heat source. It was not possible to supply the electricity consumption of the installation, however, it has not been ruled out that it is possible given other operating conditions.

Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvii
Notación	xxi
1 Introducción	1
1.1 Contexto	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Alcance	3
2 Estado de la Tecnología	5
2.1 Fundamentos de la OSC	5
2.1.1 Condiciones de operación	6
2.1.2 Instalaciones existentes	8
2.2 Estado del arte de la OSC de aguas residuales	10
2.2.1 Características de la OSC de aguas residuales	11
2.2.2 Reactor tubular	13
2.2.3 Reactor de pared porosa	14
2.2.4 Reactor tipo tanque	17
2.3 Aprovechamiento energético	17
2.3.1 Producción de biocombustibles	18
2.3.2 District heating	18
2.3.3 Expansión directa	18
2.3.4 Ciclo de Rankine convencional	19
2.3.5 Organic Rankine Cycle	19
2.3.6 Oxidación supercrítica de carbón	20
3 Propiedades de los Fluidos de Trabajo	23
3.1 Propiedades del agua en estado supercrítico	23
3.1.1 Densidad ρ	23
3.1.2 Constante dieléctrica ε	24
3.1.3 Producto iónico $\log K_w$	25
3.1.4 Viscosidad μ	26
3.1.5 Capacidad calorífica específica C_p	26
3.1.6 Conductividad térmica k	27
3.1.7 Entalpía	27
3.2 Propiedades de los compuestos orgánicos	28
3.3 Propiedades de la mezcla	29
3.3.1 Oxígeno O_2	29
3.3.2 Nitrógeno N_2	30
3.3.3 Dióxido de carbono CO_2	31

4 Modelado de la Instalación	33
4.1 Descripción del modelo	34
4.2 Ecuaciones de gobierno	34
4.3 Validación del modelo	42
4.4 Régimen autotérmico de la planta	48
4.4.1 Configuración inicial	60
4.4.2 Configuración modificada	65
5 Resultados	67
5.1 Sensibilidad frente a las pérdidas de calor	67
5.1.1 Reactor adiabático	67
5.1.2 Características de aislamiento	69
5.1.3 Velocidad del viento	71
5.2 Sensibilidad frente a la temperatura inicial	73
5.3 Sensibilidad frente al exceso de aire	76
5.4 Aplicación a la generación de energía térmica	78
5.4.1 Expansión directa mediante una turbina hidráulica	81
5.4.2 District heating	83
5.4.3 Generación de vapor	86
5.4.4 Organic Rankine Cycle (ORC)	92
6 Conclusiones y Desarrollos Futuros	105
7 Anexos	107
7.1 Anexo A: Código del modelo en EES	107
Referencias	123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Entalpías estándar de reacción obtenidas experimentalmente y calculadas con la ecuación [17] [18]	13
Tabla 2. Condiciones de operación para la validación del modelo	43
Tabla 3. Funcionamiento del reactor frente a distintas velocidades del viento	73
Tabla 4. Resumen de las simulaciones con el exceso de aire	78
Tabla 5. Resultados del district heating	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo energético mundial por fuentes de energía [1]	1
Figura 2. Consumo energético per cápita por regiones [1]	2
Figura 3. Diagrama P-T del agua [2]	5
Figura 4. Influencia del exceso de oxígeno en la eliminación del TOC del isopropanol, TOC = 60000 ppm; T ^a = 650 °C; tiempo de reacción = 50s [5]	7
Figura 5. Influencia de la temperatura en la eliminación del TOC del isopropanol, P =24 MPa; O ₂ estequiométrico; TOC = 42000 - 60000 mg/l [5]	7
Figura 6. Plantas piloto de oxidación supercrítica (P ~ 25 MPa, T ~ 550 °C) [18]	9
Figura 7. Plantas comerciales de oxidación supercrítica [19]	10
Figura 8. Diagrama de flujo de una instalación convencional de OSC	11
Figura 9. Vista exterior de un reactor tubular [9]	13
Figura 10. Esquema de un reactor de pared porosa [20]	15
Figura 11. Diagrama de flujos del reactor de pared porosa de la Universidad de Valladolid [21]	16
Figura 12. Esquema de un reactor de tanque tipo Modar [20]	17
Figura 13. Ciclo orgánico de Rankine acoplado a un proceso de ORC [29]	20
Figura 14. Esquema de una planta de OSC de carbón [30]	20
Figura 15. Densidad del agua en función de la temperatura para diferentes presiones	23
Figura 16. Constante dieléctrica del agua en función de la temperatura para diferentes presiones [33]	24
Figura 17. Solubilidad de distintas sales en agua supercrítica en función de la temperatura para una presión de 250 bar [34]	25
Figura 18. Producto iónico del agua en función de la temperatura para diferentes presiones [34]	25
Figura 19. Viscosidad del agua en función de la temperatura para diferentes presiones	26
Figura 20. Capacidad calorífica específica del agua en función de la temperatura a diferentes presiones	26
Figura 21. Conductividad térmica del agua en función de la temperatura para diferentes presiones	27
Figura 22. Entalpía del agua en función de la temperatura para diferentes presiones	27
Figura 23. Cp y Densidad del O ₂ en función de la temperatura para 250 bar	29
Figura 24. Conductividad y Viscosidad del O ₂ en función de la temperatura para 250 bar	30
Figura 25. Cp y Densidad del N ₂ en función de la temperatura para 250 bar	30
Figura 26. Conductividad y Viscosidad del N ₂ en función de la temperatura para 250 bar	31
Figura 27. Cp y Densidad del CO ₂ en función de la temperatura para 250 bar	31
Figura 28. Conductividad y Viscosidad del CO ₂ en función de la temperatura para 250 bar	32
Figura 29. Diagrama de la planta piloto de la Universidad de Cádiz [26]	33
Figura 30. Esquema del modelo estacionario multizona del reactor	34
Figura 31. Analogía eléctrica de las resistencias térmicas del reactor [26]	38
Figura 32. Conductividad de la tubería en función de la temperatura	40
Figura 33. Conductividad del aislante en función de la temperatura	41
Figura 34. Evolución de la reducción de aceite a lo largo del reactor	43

Figura 35. Evolución de la fracción másica de las especies a lo largo del reactor	44
Figura 36. Evolución de la temperatura a lo largo del reactor	45
Figura 37. Evolución de la capacidad calorífica específica a lo largo del reactor	45
Figura 38. Evolución de la velocidad a lo largo del reactor	46
Figura 39. Evolución del número de Reynolds a lo largo del reactor	46
Figura 40. Evolución del coeficiente de película del fluido a lo largo del reactor	47
Figura 41. Evolución de los calores en el reactor	47
Figura 42. Esquema del modelo estacionario multizona de los precalentadores	48
Figura 43. Evolución de la velocidad del agua a lo largo del precalentador	49
Figura 44. Evolución del número de Reynolds del agua a lo largo del precalentador	49
Figura 45. Evolución de la velocidad del efluente a lo largo del precalentador de agua	50
Figura 46. Evolución del número de Reynolds del efluente a lo largo del precalentador de agua	50
Figura 47. Evolución del C_p del agua a lo largo del precalentador	51
Figura 48. Evolución del C_p del efluente a lo largo precalentador de agua	52
Figura 49. Evolución del C_p del efluente a lo largo del precalentador de aire	52
Figura 50. Evolución de los saltos de temperatura del agua a lo largo del precalentador	53
Figura 51. Evolución del coeficiente de película del agua a lo largo del precalentador	53
Figura 52. Evolución del coeficiente de película del efluente a lo largo del precalentador de agua	54
Figura 53. Detalle de la función AnnularFlow de EES [37]	57
Figura 54. Analogía eléctrica de las resistencias térmicas de los precalentadores	58
Figura 55. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de aire para la configuración inicial	61
Figura 56. Evolución del calor transferido en el precalentador de aire para la configuración inicial	62
Figura 57. Evolución del coeficiente convectivo del aire dentro precalentador para la configuración inicial	62
Figura 58. Calor acumulado en el precalentador de aire para la configuración inicial	63
Figura 59. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de agua para la configuración inicial	63
Figura 60. Evolución del calor transferido en el precalentador de agua	64
Figura 61. Calor acumulado en el precalentador de agua	64
Figura 62. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de agua para la configuración modificada	65
Figura 63. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de aire para la configuración modificada	66
Figura 64. Evolución de la temperatura para un reactor adiabático	67
Figura 65. Evolución de las fracciones másicas para un reactor adiabático	68
Figura 66. Evolución de la temperatura del reactor adiabático para conversión igual a 90%	68
Figura 67. Evolución de la temperatura del reactor para distintos espesores de aislamiento	69
Figura 68. Temperatura de salida del reactor en función del espesor de aislamiento	70
Figura 69. Evolución de la temperatura para distintas conductividades del aislamiento	70
Figura 70. Temperatura de salida del reactor en función de la conductividad del aislante	71
Figura 71. Detalle de la función External Flow Cylinder de EES [37]	72

Figura 72. Evolución de la temperatura del reactor en función de la velocidad del viento	72
Figura 73. Temperatura de salida del reactor en función de la velocidad del viento	73
Figura 74. Conversión en función de la temperatura de entrada	74
Figura 75. Temperatura de salida del reactor en función de la de entrada	75
Figura 76. Diferencia de temperatura entre la salida y la entrada del reactor en función de la temperatura de entrada	75
Figura 77. Conversión en función el exceso de O ₂	77
Figura 78. Velocidades de reacción en función del exceso de O ₂	77
Figura 79. Temperatura de salida del reactor en función del exceso de O ₂	78
Figura 80. Entalpía específica del efluente en función de la temperatura	79
Figura 81. Representación de la compresión en una bomba	80
Figura 82. Diagrama h-s de un compresor trietapa con refrigeración intermedia	81
Figura 83. Diagrama de los diferentes tipos de turbinas en función de la altura y el caudal	82
Figura 84. Temperaturas de red medias mensuales de Andalucía según la NORMA UNE 94002:2005	83
Figura 85. Caudal de agua producido para district heating en función de la temperatura de red	85
Figura 86. Esquema del generador de vapor [39]	86
Figura 87. Caudal de vapor generado en función de la presión	90
Figura 88. Diagrama T-Q del generador de vapor produciendo vapor sobrecalentado	90
Figura 89. Caudal de vapor en función del pinch-point del evaporador	91
Figura 90. Diagrama T-Q del generador de vapor produciendo vapor saturado	91
Figura 91. Esquema de componentes de un ORC [39]	92
Figura 92. Comparación de fluidos para un ORC [40]	93
Figura 93. Evolución de los fluidos en el generador de vapor del ORC	97
Figura 94. Evolución de los fluidos en el refrigerador del ORC	100
Figura 95. Trabajo neto del ORC en función de la presión de vapor vivo	101
Figura 96. Rendimiento del ciclo en función de la presión de vapor vivo	102
Figura 97. Diagrama h-s del ORC	103
Figura 98. Diagrama T-s del ORC	104

OSC	Oxidación Supercrítica
SCO	Supercritical Oxidation
COD	Chemical Oxygen Demand
TOC	Total Organic Carbon
NO _x	Óxidos de Nitrógeno
SO _x	Óxidos de Azufre
PCB	Policloruro de Bifenilo
ρ	Densidad
ε	Constante dieléctrica
C _p	Capacidad calorífica específica
μ	Viscosidad
k	Conductividad térmica
PC	Poder calorífico
ACS	Agua caliente sanitaria
ORC	Organic Rankine Cycle

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los antecedentes en relación a la realización del proyecto. Se incluye el contexto actual en el cual se desarrolla el proyecto, el objetivo que se pretende alcanzar con su realización y el alcance de las tareas que se han desarrollado.

1.1 Contexto

Actualmente el mundo se encuentra en un estado de aumento continuado del consumo energético tal y como se observa en la Figura 1. Esta tendencia está irremediablemente causada por el crecimiento de la población global y el aumento del consumo energético por parte de los países en vías de desarrollo.

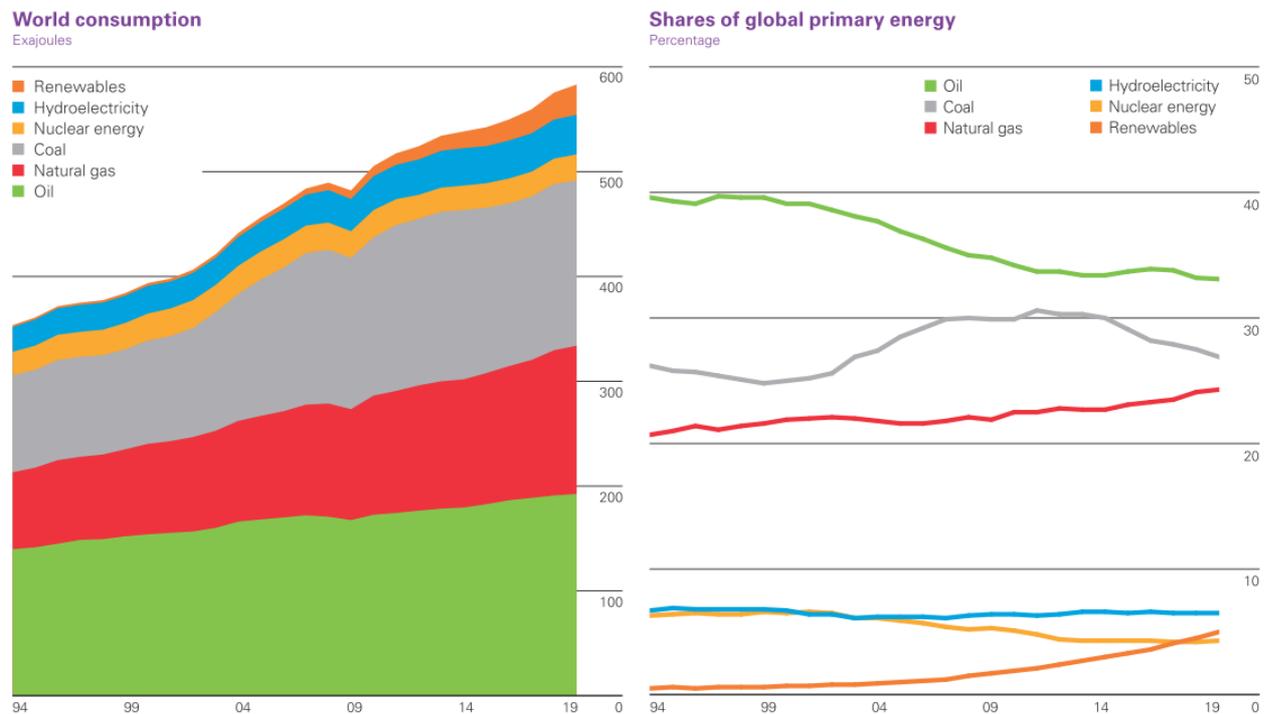


Figura 1. Consumo energético mundial por fuentes de energía [1]

En los países de la OCDE (países más desarrollados), entre los cuales se encuentra España y la mayoría de países europeos más Estados Unidos, el consumo energético va reduciéndose ligeramente debido principalmente a que en estos países la población tiende a reducirse ligeramente y además su consumo energético per cápita no va a aumentar, como sí lo hace en los países menos desarrollados, dado que ya es considerablemente elevado tal y como se puede apreciar en la Figura 2.

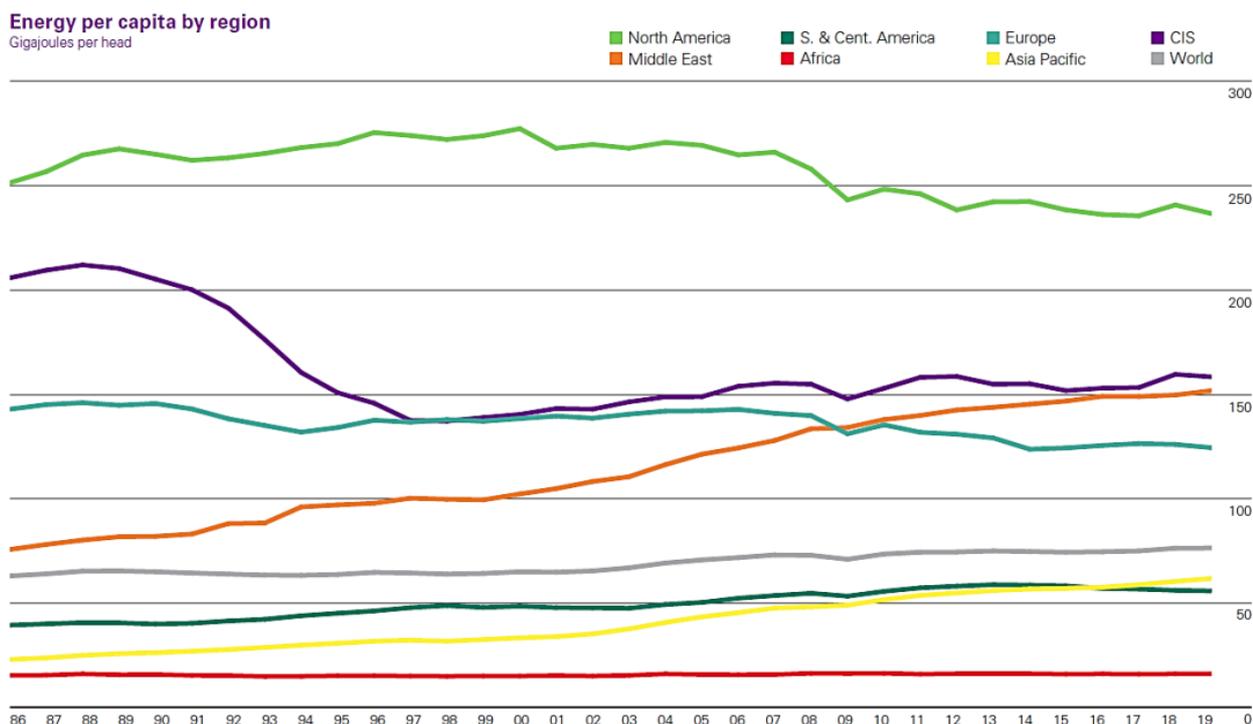


Figura 2. Consumo energético per cápita por regiones [1]

De la Figura 2 se puede sustraer que el desarrollo económico está directamente relacionado con un mayor consumo energético. Esta relación es en parte debida a que los países más desarrollados tienen un mayor sector industrial. Por lo tanto se espera que los países menos desarrollados tarde o temprano tendrán niveles OCDE de consumo energético cuando se industrialicen.

Este desarrollo del sector industrial derivará irremediabilmente en un aumento de los residuos generados, que a día de hoy ya representa uno de los mayores peligros para la conservación del medio ambiente. Los residuos industriales de los diferentes sectores tienen en común que suelen estar formados por sustancias tóxicas, que necesitan ser debidamente tratadas para su eliminación o transformación en productos inocuos antes de su vertido. Actualmente existen diferentes métodos de tratamiento de residuos en función de la naturaleza de los mismos, sin embargo muchos de estas técnicas no pueden utilizarse para tratar algunas sustancias nocivas o solo son capaces de separarlas del efluente para su posterior almacenamiento, por lo que no se soluciona completamente el problema ambiental.

Ante esta disyuntiva se están estudiando métodos alternativos para el tratamiento de residuos industriales. Uno de estos procesos es la oxidación en agua supercrítica (OSC). En este trabajo se va a analizar el desempeño de esta tecnología en la eliminación de residuos y, dado que se necesitan condiciones de alta presión y temperatura para llevarla a cabo, la posibilidad de aprovechar energéticamente los excedentes de energía de los productos de la reacción.

1.2 Objetivo

El tratamiento de las aguas residuales supone un reto a futuro debido a la cada vez mayor industrialización del planeta y su impacto ambiental. Actualmente los métodos que se utilizan son energéticamente deficientes y generan otra clase de subproductos que necesitan ser tratados posteriormente.

El fin que se pretende alcanzar con este trabajo es la realización de un estudio de viabilidad técnica del proceso de oxidación supercrítica de aguas residuales, prestando especial atención a la posibilidad de autoabastecerlo energéticamente y aprovechar los excedentes de calor.

1.3 Alcance

En este apartado se van a describir brevemente las tareas abordadas en este trabajo para alcanzar los objetivos que se han descrito en el apartado anterior. Los pasos que se han realizado son los siguientes:

1. Análisis teórico de la oxidación supercrítica: sustancias involucradas, parámetros que afectan a la reacción y cómo lo hacen.
2. Estudio del estado del arte de la tecnología aplicada al tratamiento de aguas residuales: equipos que componen una planta, especificaciones técnicas de dichos equipos, resultados de plantas comerciales.
3. Estudio de las propiedades del fluido de trabajo y su variación en función de ciertos parámetros con la meta de aplicarlos al modelado.
4. Confección de un modelo de planta de oxidación supercrítica y validación de su funcionamiento, así como de los resultados obtenidos al variar las condiciones de operación.
5. Comprobación de la capacidad del proceso de autoabastecerse térmicamente con el calor excedente de la reacción de oxidación.
6. Análisis de la posibilidad de aprovechar la energía térmica residual para entre otros abastecer los requerimientos eléctricos del proceso.
7. Argumentación de los resultados obtenidos y conclusiones a los mismos haciendo mención de los aspectos que hay que desarrollar para el avance de la tecnología.

2 ESTADO DE LA TECNOLOGÍA

En este apartado se va a hacer un resumen del estado del arte de la tecnología de la oxidación supercrítica, pasando por los fundamentos del proceso, la aplicación de la tecnología al ámbito de las aguas residuales de la industria y los diferentes métodos de aprovechamiento energético posibles de la energía residual del proceso:

- Se hablará de las condiciones necesarias para que se dé la reacción, así como los parámetros que influyen en ella, las ventajas e inconvenientes que tiene esta tecnología y su utilización en diferentes campos.
- Después se centrará en la aplicación de este proceso al tratamiento de las aguas residuales y se expondrán las diferentes tecnologías que se están estudiando en la actualidad y que se están desarrollando para que el proceso pueda llegar a ser comercial.
- Por último se comentarán diferentes alternativas sobre cómo aprovechar la energía sobrante del proceso de oxidación supercrítica y su posible implementación, además de los pros y contras que tiene cada opción y cuál representa el mejor método para aprovechar la energía térmica del efluente y así maximizar el potencial de la tecnología.

2.1 Fundamentos de la OSC

La oxidación supercrítica (OSC) es un tipo de oxidación la cual tiene como característica principal que el fluido que se oxida se encuentra en condiciones supercríticas, i.e. por encima de 374 °C y 221 bar en el caso del agua, como se puede observar en la Figura 3. Otro fluido con el que se está experimentando en condiciones supercríticas es el dióxido de carbono, sin embargo este trabajo se va a centrar en el agua como medio para la oxidación debido a que se trata de la tecnología más desarrollada hasta el momento.

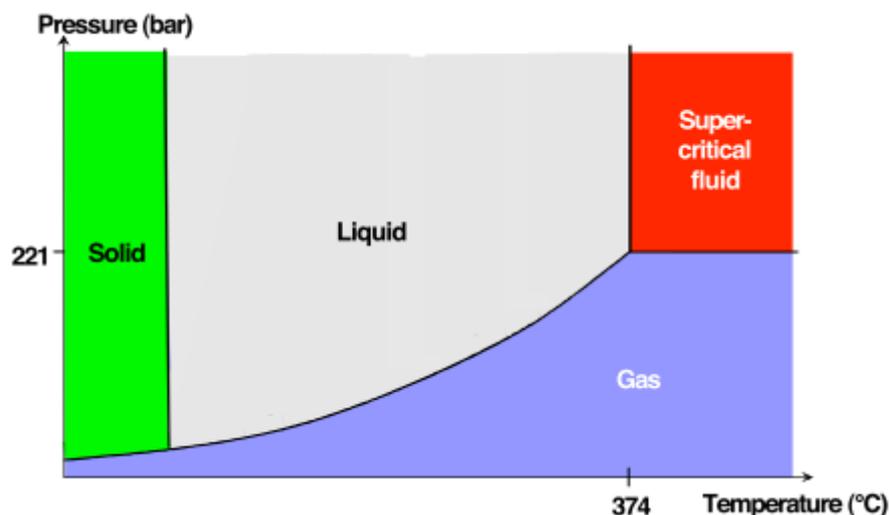


Figura 3. Diagrama P-T del agua [2]

Las propiedades de este estado de la materia son una mezcla entre las de líquido y gas, lo cual hace que su uso tenga cabida en infinitos campos. El cambio en las propiedades se produce bruscamente al entrar en el estado supercrítico. Comparte con el estado gaseoso que un fluido en estado supercrítico ocupa todo el espacio

disponible. Por otra parte, la densidad del agua supercrítica es más similar a la del estado líquido que a la del vapor, por lo que permite tratar grandes cantidades en volúmenes menores que los de un gas. Esta característica es muy conveniente a la hora de utilizar un fluido a nivel industrial, ya que se reducen considerablemente los consumos de bombeo. Sin embargo, la viscosidad y la difusividad en la región supercrítica se asemejan más a las de un gas. Debido a la baja constante dieléctrica del orden de 1-2 [-] en la región supercrítica (a 25 °C y 1 atm esta constante adopta un valor de 80 [-]), el agua se comporta como un disolvente apolar, lo cual permite que compuestos que en condiciones normales son pobremente solubles en agua se puedan diluir completamente, como O₂, N₂, CO, H₂ y muchos compuestos orgánicos. Sin embargo, las sales inorgánicas son insolubles. La alta solubilidad de los gases y la materia orgánica sumada a la alta difusividad y baja viscosidad de la región supercrítica resultan en una resistencia a la transferencia de masa muy pequeña. Esta característica es muy importante para conseguir velocidades de reacción rápidas, que suelen derivar en tiempos de residencia entre los 30 y los 90 segundos. Este tiempo de reacción también depende enormemente en la temperatura en la cual se esté produciendo la reacción, siendo más rápidas las que se producen a mayor temperatura. En el capítulo 3 se hará una revisión más detallada de las propiedades del agua en función de la temperatura y para diferentes presiones [3].

Una de las ventajas principales que tiene la OSC es que es capaz de tratar sustancias que sean poco biodegradables o que tengan una alta toxicidad. Por esto es una tecnología que se podría explotar en casi cualquier campo que produzca alguna clase de residuo. No se formarán dioxinas o NO_x al disociar moléculas mayores, es más, se ha demostrado que la OSC destruiría las dioxinas o los PCB (policlorobifenilos). Los NO_x son residuos típicos en la industria química y el transporte. Estos óxidos de nitrógeno contribuyen al calentamiento global y en casos extremos a la formación de lluvia ácida cuando se asocian con hidrógeno y forman ácido nítrico. Para evitarlo muchas industrias cuentan con sistemas de abatimiento para reducir su cantidad, antes de expulsarlos junto con otros gases de combustión a la atmósfera. Debido a la relativamente baja temperatura de reacción (entre 400 - 600 °C), los NO_x no se producen, ya que el nitrógeno se asocia con el oxígeno a temperaturas más altas que se dan en las combustiones tradicionales. Lo que sí se puede encontrar en los productos son pequeñas cantidades de ácido acético u óxido de nitrógeno (N₂O) [3].

Debido a estas características el agua supercrítica es una sustancia estudiada en diversos campos como medio para producir cierto tipo de reacciones. Dichas reacciones van desde áreas tan diversas como síntesis de biocombustibles o nanomateriales, producción de hidrógeno a través de una gasificación, oxidación de combustibles para la producción de potencia, destrucción de armas nucleares o conversión de la materia orgánica en CO₂. Este trabajo se va a centrar en la aplicación del agua supercrítica al tratamiento de aguas residuales de la industria, mostrando un especial interés en la posibilidad de aprovechar los excedentes de energía del proceso.

2.1.1 Condiciones de operación

Los parámetros que más influencia tienen sobre la OSC son el exceso de oxígeno, la temperatura de la reacción, la presión de la reacción y el tiempo de la reacción. Optimizar el valor de estas variables es uno de los objetivos de este trabajo, que se realizará en el apartado 5. A continuación se expone cómo afecta la variación cada una de estas condiciones de operación.

- Cantidad de oxígeno

Se define como el cociente de la diferencia entre oxígeno inyectado en la reacción y el oxígeno estequiométrico entre el propio oxígeno estequiométrico. El oxígeno estequiométrico es la cantidad mínima de oxígeno que debería añadirse a la reacción para oxidar toda la materia orgánica. Unos investigadores han comprobado que a mayor cantidad de oxígeno mayor es la eliminación del TOC (carbono orgánico total) [4]. Cuando la cantidad de oxígeno empieza a sobrepasar por mucho el valor del oxígeno estequiométrico, su influencia en la cantidad de carbono eliminado es insignificante, como se aprecia en la Figura 4. Sin embargo, la eliminación del TOC no es el único parámetro al que afecta el exceso de oxígeno. Es común encontrar sustancias nitrogenadas en las aguas residuales, las cuales son objeto de este trabajo y serán analizadas en el subapartado 2.2. La oxidación de estos compuestos generalmente deriva en la formación de amoníaco. La oxidación del amoníaco a cierta

temperatura es el paso anterior a la aparición de nitratos y nitritos en el efluente líquido. La formación de nitrato depende enormemente del exceso de oxígeno. A mayor cantidad de oxígeno en exceso, mayor será la concentración de nitratos en la fase líquida. Debido a esto el exceso de oxígeno es un parámetro que hay que controlar para prevenir la formación de estas sustancias indeseadas. Para excesos de oxígeno alrededor del valor estequiométrico la formación de amoníaco y nitratos es mínima. Esto unido a que la eliminación del TOC es prácticamente constante a partir de valores un poco superiores al oxígeno estequiométrico, hace que concluyan que no es necesario trabajar con grandes excesos de oxígeno para conseguir eficiencias altas en la destrucción del carbono [4].

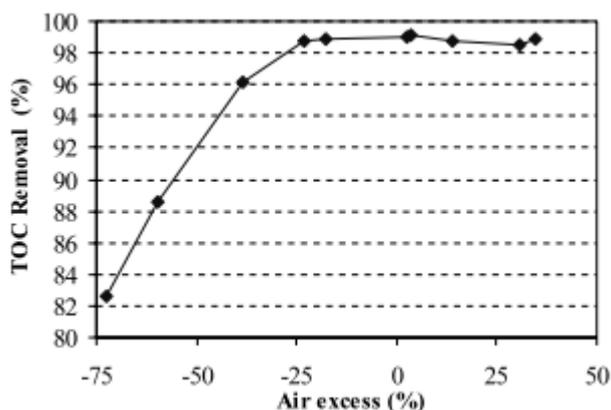


Figura 4. Influencia del exceso de oxígeno en la eliminación del TOC del isopropanol, TOC = 60000 ppm; $T^a = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$; tiempo de reacción = 50s [5]

- Temperatura de la reacción

Como se puede observar en la Figura 5, la eficiencia de la reacción se mantiene prácticamente constante a partir de temperaturas mayores a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con lo que respecta al nitrógeno, la concentración de amoníaco en el efluente disminuye con la temperatura, y no es hasta temperaturas mayores que rondan los $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se empiezan a formar nitratos. Se ha observado que esta regla se cumple también con otros compuestos que contienen nitrógeno. Debido a esto, se suele considerar $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ como la temperatura óptima en el proceso dado que es la mínima temperatura a la cual se obtiene la conversión máxima y se evita la formación de nitratos [4].

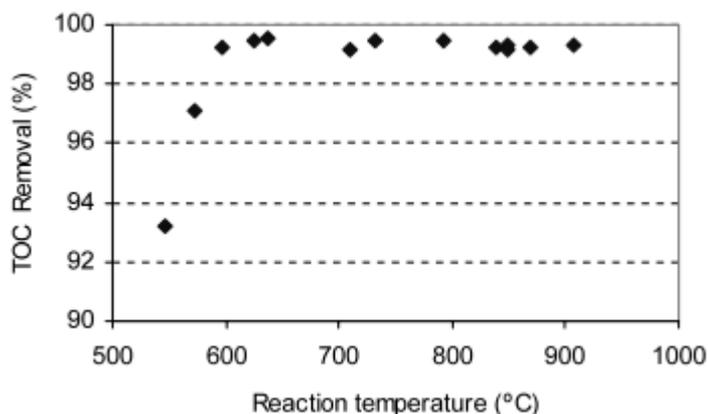


Figura 5. Influencia de la temperatura en la eliminación del TOC del isopropanol, $P = 24\text{ MPa}$; O_2 estequiométrico; TOC = 42000 - 60000 mg/l [5]

- Tiempo de residencia

Los experimentos que realizaron unos investigadores en una planta piloto se desarrollaron con

tiempos de residencia entre 25-50 segundos, y concluyeron que, bajo las condiciones testadas, 50 segundos era un tiempo suficiente para realizar la reacción [5]. Como se observará en el apartado de Resultados de este trabajo, estos órdenes de magnitud quedarán demostrados.

- Presión de la reacción

La influencia de la presión en la reacción de OSC ha sido estudiada por unos investigadores en una planta piloto en dos rangos de presiones, 23-25 y 25-27 MPa, obteniendo resultados similares en ambos casos. Debido a esto han expresado que la influencia de la presión en la reacción de oxidación supercrítica es despreciable [6]. Partiendo de esta premisa, los investigadores han concluido que la presión de la reacción se debe elegir lo suficientemente alta por encima de la presión crítica del agua (221 bar) para que la presión del proceso no caiga por debajo de ese límite debido a la pérdida de carga de los equipos. Una presión de consigna estándar en este tipo de plantas suele ser 250 bar.

2.1.2 Instalaciones existentes

En la actualidad existen diversos proyectos relacionados con la oxidación supercrítica que se llevan a cabo tanto en plantas piloto como en comerciales. En la Figura 6 aparece un listado de las plantas piloto que existen a nivel global y en la Figura 7 de las plantas comerciales. Es difícil realizar un análisis económico de una planta de oxidación supercrítica a nivel comercial debido a la falta de datos reales sobre inversión y costes operacionales. Además, los costes de la operación se ven altamente influenciados por la recuperación de energía del proceso, la carga y el poder calorífico de la carga. Sin embargo, se puede suponer que debido a la propia naturaleza y las características del proceso que una planta a nivel industrial conllevaría grandes costes de inversión. Por un lado, el equipamiento debe ser capaz de trabajar a altas presiones y temperaturas y por el otro lado, la corrosión obliga a usar aleaciones que puedan resistirla en los intercambiadores de calor y el reactor (preferiblemente aleaciones con un alto nivel de níquel). Debido a esto es tan esencial que el reactor tenga un buen rendimiento, porque a menor rendimiento mayor volumen será requerido para tratar la misma carga, lo que aumentaría exponencialmente el coste de su fabricación. Se estima que el coste de un reactor tubular ascendería al 10% del total de costes de equipamiento de una planta de oxidación supercrítica capaz de tratar un caudal de 100 kg/h de aguas residuales [7]. Para una planta menor con una carga nominal de 1 l/h de aguas residuales el coste del reactor representaría el 7% del coste de inversión en equipamiento de la planta [8]. La alta presión no solo significa que los materiales tienen que ser capaces de soportarla, sino que los costes de operación del bombeo se disparan, unidos a los ya de por sí altos del mantenimiento y reparación de equipos en tales condiciones extremas. A raíz de esto, la única forma posible de compensar el alto coste inicial de inversión es alcanzando el régimen autotérmico del reactor. Este régimen consiste en precalentar la corriente de entrada al reactor usando la alta temperatura de la corriente de salida del mismo mediante el empleo de intercambiadores.

Para reducir los costes de operación la elección del oxidante es clave. Debido al alto coste de compresión mencionado anteriormente se recomienda utilizar oxígeno puro en vez de aire para reducir el volumen de gas que pasa por los compresores [9]. Además del gasto de compresión, el gas oxidante se precalienta antes de entrar al reactor al igual que el la corriente de agua, por lo que menor cantidad de gas significa también que se puede destinar más calor al aprovechamiento energético. Otra alternativa sería utilizar un catalizador, reduciendo considerablemente la temperatura necesaria para alcanzar eficiencias superiores al 99%, lo que reduciría considerablemente la demanda de energía [10].

Process	Reactor Type	Oxidant Type	Wastewater Treated	Status
Komatsu & Kurita Group (General Atomic)	Tank Double shell	Air	Wastewater and sewage sludge	400 kg/h 1000 h tests (Japan)
Organo Corporation (General Atomic), [143,144]	Tank Double tank	Air	PCB, dioxins, sewage sludge and radioactive wastes	100 kg/day, 2 t/day 1995, Tokyo (Japan)
Ebara [144]	Tank with flame generation	Oxygen	Wastewater from incineration plants	60 kg/h Operating before 2002, Tsukuba (Japan)
U.S. Navy (General Atomics) [145]	Tank Double tank	Air	Propellant	250 kg/h 1997, UTAH (USA)
U.S. Navy (General Atomics) [145]	Tank Double tank	Air	Dangerous wastewaters from military	250 kg/h 1998, mobile plant (USA)
U.S. Navy (Foster Wheeler) [146]	Tubular with porous wall	Air	Toxics wastewaters	250 kg/h 1999, mobile plant (USA). Nowadays inactive
U.S. Department of Defense	Tank Coated tank	(n/a)	Radioactive wastes	0.4 kg/h 1997, Los Alamos (USA)
Aquacritox (SuperCritical Fluids International) [147]	Tubular	Oxygen	Industrial wastewaters	250 kg/h 1999, Karlskoga (Sweden) 2008, Cork (Ireland)
PIOS HOO [148]	Tubular and tank combined	Oxygen	Toxic wastewaters	100 kg/h2004, SME-St Médard in Jalles (France)
Universidad de Valladolid [149]	Tank Transpiring wall	Air	Cutting oils, polyethylene terephthalate production wastewater, industrial wastewaters	40 kg/h, Valladolid, (Spain)
Universidad de Valladolid [150]	Tank Transpiring wall and cool wall	Oxygen	Industrial wastewater	200 kg/h, Valladolid, (Spain)
Universidad de Cádiz [11,12]	Tubular	Air	Industrial wastewater	25 kg/h, Cádiz (Spain)
School of Energy and Power Engineering, China [151]	Transpiring wall combined with reverse flow tank	Oxygen	Sewage sludge	125 kg/h 2011 (China)

PCB: polychlorobiphenyl; n/a: no available data.

Figura 6. Plantas piloto de oxidación supercrítica ($P \sim 25$ MPA, $T \sim 550$ °C) [18]

Como se muestra en la Figura 7, la cantidad de plantas comerciales de oxidación supercrítica es bastante escasa. Debido a esto es difícil encontrar datos económicos reales sobre la operación. Distintos autores han hecho sus propias estimaciones:

- El coste operacional de una planta de oxidación supercrítica aplicada a aguas residuales con un caudal de $7 \text{ m}^3/\text{h}$ sería de 137 €/tonelada de residuo seco [2].
- Alrededor de 180 \$/t dependiendo de la carga [11].
- 243 \$/t para una planta de 1 t/día [12].
- Los costes operacionales se encontrarían en el rango entre los 36,6-73,15 €/t [13].
- Para una unidad móvil de oxidación de agua supercrítica capaz de tratar 1 t/h de aceites contaminados con PCB por 75 \$/l [8].
- Para una planta con una carga de 1 t/h el coste sería de 230 €/t [14].

Company Responsible for the Project	Customer	Wastewater	Kind of Reactor	Capacity	Comments
ACTIVES					
SuperWater Systems	City of Orlando, Boyle/AECOM	Sewage sludge	Tubular	5 t dried matter/day	Started up in 2009
General Atomics	U.S. Army (McAlester)	Pink water	Tank	6.5 t/day	Operating since 2001
General Atomics	U.S. Army (Richmond)	Chemical weapons	Tank	36 t/day	6000 h de tests in 2011
General Atomics	Toele Army (Toele)	Hydrolysate of conventional explosive devices	Tank	18 t/day (3 gpm)	Operating since 2008
General Atomics	Bluegrass Army Depot	Explosives and propellants	Tank	50 t/day	
General Atomics	Pacific Environmental Corporation Alaska	Industrial wastewaters		10 t/day	
Chematur Engineering	Johnson Matthey, Brimsdown (UK)	Spent catalyst (recovery of precious metals)	Tubular	80 t/day	Operating since 2002, from October 2004 in charge of Johnson Matthey
Hanwha Chemical	Namhae Chemical Corp. (Korea)	Wastewater from DNT production	Tank	53 t/day	Commissioned in 2002
Hanwha Chemical	Samah Petrochemical Corp. (Korea)	Wastewater from TPA production	Tubular	145 t/day	Operating since end of 2006
Organo (MODAR)	National University of Japan	Laboratory wastewater	Tank		Operating since 2002
Mitsubishi Heavy Industries	Japan Environmental Safety Corp. (Tokyo Bay)	PCB's	Fluidized bed tank reactor followed by tubular reactor	306 t/day	Operating in late 2005
INACTIVES					
EcoWaste Technologies	Hunstman Chemical, Austin (Texas).	Alcohols, glycols and amines	Tubular	29 t/day	Operating between 1994 and 1999
Foster Wheeler Development Corp.	U.S. Army, Pinebluff Arsenal	Obsolete weapons	Tank	3.8 t/day	Built in 1998, stopped 2001 due to mechanical problems and financial restriction
Organo (MODAR)	Nittetsu Semiconductor, Tateyama, Japan	Semiconductor industry waste	Tank	2 t/day	Built in 1998, nowadays out of operation
Hydroprocessing	Harlingen Wastewater Treatment Plant, Texas	Sewage sludge	Tubular	150 t/day	Built in 2001, stopped in 2002 due to corrosion in heat exchanger
Hydrothermal oxidation option	SYMPESA, (France)	Food industry wastewater	Tubular	2.7 t/day	Operating between 2004 and 2008

PCB: polychlorobiphenyls.

Figura 7. Plantas comerciales de oxidación supercrítica [19]

2.2 Estado del arte de la OSC de aguas residuales

Este trabajo se va a centrar en la aplicación de la oxidación supercrítica al tratamiento de aguas residuales. Esta es una de las áreas donde tiene mayor potencial, ya que uno de los objetivos más importantes es reducir el impacto de la actividad del ser humano en el medioambiente. Los métodos que se han usado hasta ahora para el tratamiento de aguas eran deficientes energéticamente y producían otro tipo de residuos. La oxidación supercrítica no solo eliminaría los compuestos orgánicos con rendimientos mayores que otros procesos, sino que se puede llegar a conseguir que el proceso sea autosuficiente energéticamente e incluso se pueda cogenerar, lo que aumentaría enormemente su viabilidad económica.

En este apartado se van a mostrar cómo sería el proceso que seguirían las aguas residuales en una planta real convencional. El recorrido por la planta se puede seguir en la Figura 8. El agua pasaría primero por una trituradora, que rompería los residuos de mayor tamaño antes de entrar en la bomba, ya que se trata de un equipo delicado. La bomba sería la encargada de subir la presión del fluido, que como se explicó en el punto anterior tiene que estar por encima de los 221 bares para alcanzar el estado supercrítico en el caso del agua. Tras la bomba se encuentra el economizador. Este intercambiador utiliza la temperatura del efluente a la salida del reactor para precalentar tanto la corriente de agua residual como el aire. Este tipo de equipos son muy utilizados en la industria ya que aprovechan un calor que no solo se perdería, sino que implicaría un coste ya que habría que enfriar la corriente de salida. Además del economizador, es necesaria la existencia de un calentador eléctrico o una caldera. Estos equipos se usarían en el arranque, donde aportarían todo el calor necesario al agua a falta de una corriente de salida para precalentar, y para dar apoyo al economizador en caso

de que dadas unas condiciones de operación no se consiguiera que la corriente de entrada al reactor alcanzara las condiciones requeridas. Antes de entrar al reactor se produce la mezcla entre la corriente de agua residual y el aire. Una vez dentro del reactor se empieza a producir la reacción de oxidación. Esta es una reacción exotérmica por lo que se generará calor y la temperatura empezará a subir. Si la proporción de materia orgánica en el agua residual es muy elevada es posible que se alcancen temperaturas que el reactor no pueda soportar. En este caso la oxidación se produciría en dos tiempos añadiéndose agua de refrigeración antes del segundo paso, que disminuiría la temperatura permitiendo que se pueda volver a inyectar oxígeno para seguir oxidando. A la salida del reactor, la corriente pasa por el economizador precalentando el flujo de alimentación. Esta corriente se termina de enfriar y se hace pasar por válvulas para disminuir su presión hasta la atmosférica. Las válvulas se suelen poner con redundancia para proteger los equipos aguas abajo. Por último, se hace pasar por un separador líquido/gas para extraer los gases que se han podido formar en la oxidación como CO_2 , O_2 que no ha reaccionado o N_2 entre otros. Después se procedería a separar los sólidos inorgánicos que no se han destruido en la reacción de la corriente. Para ello se podrían utilizar un sistema de decantación. En este esquema no aparece ningún equipo de aprovechamiento energético del efluente ya que contiene solo los elementos indispensables para realizar el proceso. Los métodos viables que se pueden implementar se expondrán en el apartado 2.3.

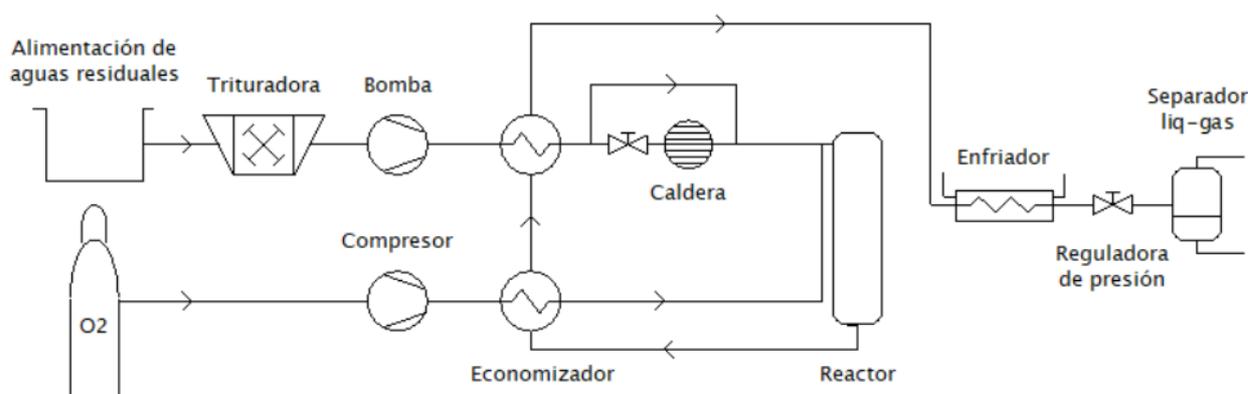


Figura 8. Diagrama de flujo de una instalación convencional de OSC

Es importante mantener una alta velocidad en los conductos y en los intercambiadores para disminuir al máximo posible el ensuciamiento, ya que antes de la destrucción de la materia orgánica en el reactor, el fluido es bastante sucio y viscoso. Al mismo tiempo, una velocidad demasiado alta haría que se necesiten más metros de reactor ya que no se alcanzan los tiempos de residencia necesarios y además podría resultar en la erosión de los equipos por las partículas sólidas inorgánicas. Para minimizar el riesgo de taponamiento al acumularse moléculas inorgánicas se suelen usar intercambiadores de doble tubo. Si uno de los tubos se empieza a taponar la velocidad aumentaría, lo cual hace que el fluido tenga más facilidad para arrastrar la suciedad.

El sistema de reducción de la presión se puede hacer de manera convencional mediante el uso de varias válvulas en serie o mediante el uso numerosos capilares para que no se produzca la caída de presión de manera localizada, lo cual debido a la alta velocidad de las partículas inorgánicas podría desgastar las válvulas. Además, se introduce agua para controlar de manera exacta la presión de salida. Este método es bastante seguro y los capilares son baratos y se pueden reemplazar fácilmente cuando fuera necesario.

2.2.1 Características de la OSC de aguas residuales

La mayor ventaja que tiene la oxidación supercrítica respecto a otros métodos de tratamiento como vertederos, evaporación, extracción, etc. es que se trata de un método de destrucción, no de almacenamiento. Existen otros métodos de destrucción basados en la oxidación de la materia orgánica como el tratamiento con carbón activo y la incineración entre otros. El método elegido normalmente dependerá del contenido en materia orgánica del agua residual. Para porcentajes menores al 1% el carbón activo es una solución adecuada. Si el contenido aumenta hasta un máximo de un 20% la incineración es otra vía posible, sin embargo, si aumentara más la

concentración la cantidad de gases tóxicos producidos hacen que la oxidación supercrítica sea una mejor opción [15].

La principal desventaja que tiene la OSC con respecto a otros métodos de tratamiento es que se requiere trabajar en altas presiones y temperaturas para mantener la corriente en condiciones supercríticas, por lo que los equipos al tener que estar diseñados para trabajar en dichas condiciones tienen un coste de construcción mayor. Además, dichas condiciones también afectan considerablemente a los costes de operación, ya que hay que presurizar los reactivos. El coste para precalentar los reactivos no se tiene en cuenta ya que como se demostrará en apartados posteriores el proceso es capaz de autoabastecerse térmicamente mediante recuperadores de calor del efluente. Por este motivo es muy importa conseguir aprovechar los excedentes de calor del proceso, para disminuir los costes de operación.

Además, la tecnología de la OSC tiene notables problemas técnicos relacionados con la deposición de sales inorgánicas que no son solubles en agua supercrítica y con la corrosión que sufren los equipos debido a las sustancias que contienen algunos residuos, lo que disminuye la vida útil de la instalación.

Uno de los principales problemas con los que se encuentran los investigadores es la variabilidad en composición de las aguas residuales, haciendo complicado obtener estimaciones reales de la cantidad de energía que se podría obtener de una corriente. Para ello, se desarrollan análisis elementales de las sustancias para saber su contenido en C, H, N entre otros [4]. Además de eso, debido a que se trata de una reacción de oxidación se suelen categorizar los residuos en función de su COD (demanda química de oxígeno), para saber la cantidad de oxígeno que se va a necesitar para realizar la conversión de la materia orgánica de dicho residuo.

Como se ha comentado anteriormente, la viabilidad económica de la OSC de aguas residuales depende en gran medida del aprovechamiento energético que se pueda obtener de los excedentes térmicos del proceso. Por este motivo es importante conocer cuál va a ser la energía generada en la oxidación de un residuo. Desafortunadamente, la variabilidad de los residuos sumada a que las propiedades de muchas sustancias no están bien catalogadas en la zona supercrítica da como resultado que no se suelen conocer las entalpías estándar de la reacción de los residuos en condiciones supercríticas. Para cierto compuesto químico, la entalpía estándar de la reacción puede ser calculada usando las entalpías de formación, haciendo uso de la ley de Hess. A pesar de esto, las aguas residuales son mezclas complejas normalmente caracterizadas por la cantidad de C, H y O del que están formadas o por parámetros como el COD (demanda química de oxígeno) o el TOC (carbono orgánico total) para conocer su potencial de oxidación. Debido a esto, se propone una correlación para estimar la entalpía estándar de la reacción basada en el número de átomos de carbono (n), átomos de hidrógeno (m) y átomos de oxígeno (f), para una molécula promedio representado los compuestos que van a oxidarse, $C_nH_mO_f$, que pueden ser determinados mediante un análisis químico. La entalpía estándar de reacción a 25 °C y 0,1 MPa se puede calcular usando la siguiente ecuación obtenida experimentalmente [16]:

$$406n + 129m - 205f = -\Delta H_r$$

La entalpía estándar de la reacción se obtiene en kJ/mol y tiene un error relativo máximo del 6%.

Este procedimiento puede ser aplicado de forma análoga para el cálculo de las entalpías estándar de reacción para la oxidación en condiciones supercríticas. Unos investigadores han tomado valores de 50 compuestos diferentes de la base de datos del software ASPEN PLUS [16]. En estas simulaciones, la ecuación de Peng–Robinson fue utilizada como ecuación de estado para estimar las propiedades físicas. Las entalpías estándar de reacción para los hidrocarburos en el grupo de C1-C16 como el etano, propileno, ciclohexano, tolueno, xilenos, alcoholes como el etilenglicol, aldehídos y ácidos orgánicos como el láctico han sido calculados para 400 °C y 25 MPa utilizando la siguiente ecuación:

$$415n + 107m - 193f = -\Delta H_r$$

Se ha mantenido la nomenclatura acordada anteriormente. La entalpía estándar de la reacción se obtiene en kJ/mol y tiene un error relativo máximo del 4%. La ecuación se ha comprobado utilizando entalpías estándar

de reacción obtenidas experimentalmente [17] [18]. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para el metanol y el ácido acético. Tal y como se puede observar, este método presenta un error aceptable y por lo tanto puede ser utilizado para prever cuál será la cantidad de energía liberada en la oxidación y así ajustar el resto de parámetros para optimizar la operación.

Sustancia	Entalpía estándar de reacción obtenida experimentalmente [kJ/mol]	Entalpía estándar de reacción calculada con la segunda ecuación [kJ/mol]
Ácido acético	-870 [18]	-872
	-910 [17]	
Metanol	-670 [17]	-650

Tabla 1. Entalpías estándar de reacción obtenidas experimentalmente y calculadas con la ecuación [17] [18]

La combinación de una alta temperatura y un ambiente químico severo donde se da este tipo de reacción causan la mayoría de los problemas técnicos, corrosión y precipitación de sales [19]. Debido a esto, existe un gran interés en el desarrollo de reactores cada vez más eficientes y que sean capaces de trabajar en dichas condiciones extremas de operación. Al ser una tecnología muy reciente no existe una tipología de reactor que domine el mercado, por lo que se va a hacer una revisión de los diferentes modelos existentes y cuáles son las ventajas e inconvenientes que presentan cada uno de ellos.

2.2.2 Reactor tubular

Los reactores de tipo tubular cuentan con un diseño más sencillo que otros tipos de reactores ya que están formados básicamente por tubos, tal y como se puede observar en la Figura 9. Se caracterizan por tener una relación superficie/volumen elevada, lo cual les permite soportar eficazmente presiones elevadas. Son los que se suelen utilizar en las plantas piloto ya que debido a su simplicidad es más fácil ensayar la viabilidad de distintas aplicaciones de la oxidación supercrítica o determinar parámetros de la cinética de la reacción o entalpías de la reacción de algunas sustancias [9]. Este tipo de reactores se diseñan con diámetros de tubería pequeños para obtener velocidades altas de la corriente, del orden de 0,5-3 m/s [20], buscando evitar que se produzcan deposiciones o taponamientos.



Figura 9. Vista exterior de un reactor tubular [9]

Si se usara un reactor tubular, la condiciones de operación deberán satisfacer los siguientes requerimientos si se quiere evitar problemas en el proceso [9]:

- Caudal [100 - 4000 kg/h]: en realidad no existe un mínimo caudal que se pueda tratar, sino que ese número es una estimación de a qué escala debería ser la producción si se quiere que sea rentable a nivel industrial.
- Concentración de residuos en términos de oxígeno demandado [50g O₂/l - 150g O₂/l]: existe un mínimo debido a que la competitividad de esta tecnología recae en que el proceso tenga un balance de energía nulo (como mínimo). Esto quiere decir que, si la concentración de partículas orgánicas no es suficiente como para que al oxidarlas, se produzca el calor necesario para subir la temperatura de la corriente de entrada hasta los requerimientos del reactor, se necesitaría quemar combustible en una caldera convencional, disminuyendo considerablemente la viabilidad económica.
- Concentración de sales [NaCl < 200 ppm, Na₂SO₄ < 1ppm, CaCl₂ < 3 ppm, Na₂CO₃ < 1 ppm, Mg(OH)₂ < 0,003 ppm]: para evitar taponamientos en el reactor.
- pH [2 - 11]: para evitar corrosión.
- Cloruros [< 0,05 mol/kg]: para evitar corrosión.

A pesar de utilizar diámetros pequeños para aumentar la velocidad y evitar los taponamientos, en la realidad es usual que se taponen debido a las precipitaciones de sales. La solución que han empleado algunas instalaciones es tener dos reactores para que cuando uno esté en funcionamiento el otro esté limpiándose. Además, otro problema grave que tienen este tipo de reactores es que debido a su alta velocidad de reacción exotérmica se pueden producir puntos calientes dentro del reactor [9].

El diseño de este tipo de reactores hace imposible separar el problema de la presión del de la temperatura, por lo que aunque la capa interior del reactor esté cubierta por una capa que resista las altas temperaturas, la temperatura en toda la pared será alta, por lo que se necesitará un espesor mayor para aguantar la alta presión, dando como resultado un reactor más pesado y caro que los reactores de pared refrigerada [9].

Como se pudo comprobar en la Figura 7 este tipo de reactor es el más utilizado en las plantas comerciales debido principalmente a que se trata de la tecnología más probada, además de haberse obtenido buenos resultados. Por este motivo esta tipología de reactor será la modelada en este trabajo y sobre la cual se harán las distintas simulaciones.

2.2.3 Reactor de pared porosa

Este concepto de reactor, comúnmente conocido como “transpiring wall reactor”, surge del propósito de solventar los problemas que tienen los modelos de reactores tubulares con la precipitación de las sales inorgánicas, que no son solubles en el agua en estado supercrítico, y la corrosión debido a las severas condiciones de trabajo, que acelera el proceso de deterioro.

El diseño del reactor está formado por dos tubos concéntricos tal y como se puede observar en la Figura 10. Por el tubo interior circula el residuo y el aire mientras que por el tubo exterior circula agua en estado subenfriado. La pared que separa ambos tubos tiene poros por los que, gracias a que el agua se encuentra a una presión ligeramente superior a la de la cámara interior, entra agua y crea una película que protege la pared de la corrosión. Gracias a esto se pueden utilizar materiales más convencionales para la construcción del reactor como acero inoxidable. Además, como este agua está en estado subenfriado es capaz de solubilizar las sales, por lo que no se depositan en las paredes [20].

La mayor desventaja que tienen este tipo de reactores es que al añadir agua se está diluyendo el residuo, lo cual disminuye la conversión de materia orgánica. En el aspecto económico, la mayor complejidad en el diseño de esta tipología de reactor frente al reactor tubular convencional supone un coste de construcción considerablemente mayor [20].

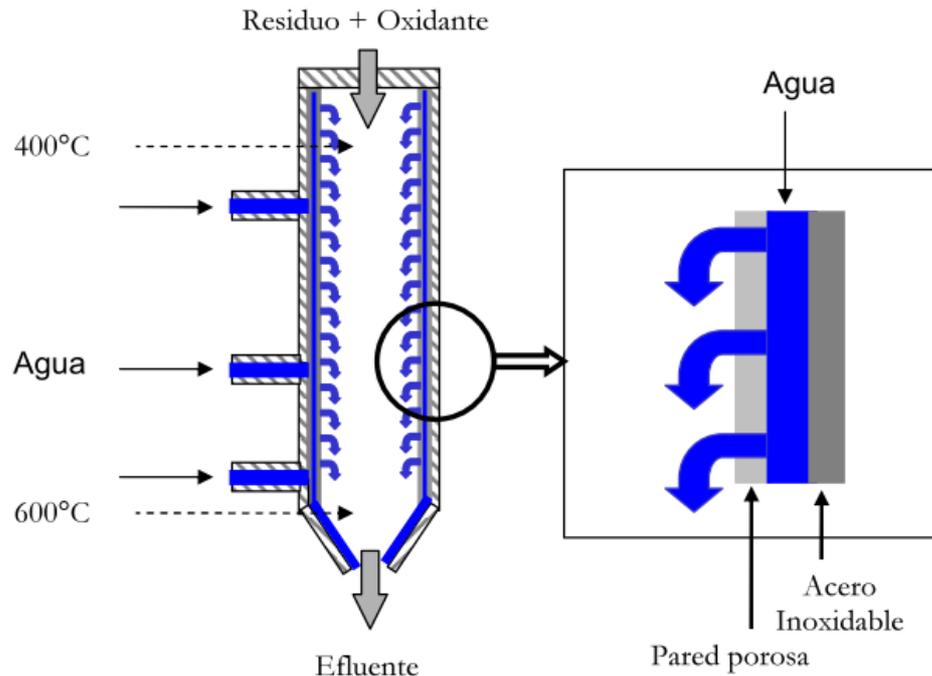


Figura 10. Esquema de un reactor de pared porosa [20]

Un estudio sobre el modelo de reactor de pared porosa de la Universidad de Valladolid obtuvo algunas conclusiones sobre cómo afectan ciertas condiciones de operación a la eficiencia del reactor [21]. En este estudio se usó isopropanol como fluido de trabajo y el diseño del reactor es diferente al de la Figura 10, ya que los reactivos entran por la parte inferior tal y como se puede apreciar en la Figura 11. Los parámetros que usaron para estudiar el comportamiento del reactor fueron la temperatura, el porcentaje de eliminación del TOC, la longitud útil y el tiempo de residencia útil.

La longitud útil se define como la longitud del reactor que se encuentra por encima de los 374 °C, es decir, en condiciones supercríticas. Este parámetro se utiliza porque puede haber ciertas zonas del reactor que no alcancen esta temperatura según ciertas condiciones de operación. Si la corriente no se encuentra en condiciones supercríticas, la reacción se produce a un ritmo muchísimo más lento comparado con el que tendría si lo estuviera. Debido a esto, el área que no se encuentra bajo condiciones supercríticas prácticamente no interviene en la eliminación del TOC, por lo que no se considera área útil. Esta longitud se consigue interpolando las temperaturas medidas dentro del reactor y la altura a la que se miden. De la misma manera, el tiempo de residencia útil representa el tiempo que la corriente pasa dentro de la longitud útil. Se calcula considerando la densidad de la mezcla a la temperatura media de la longitud útil.

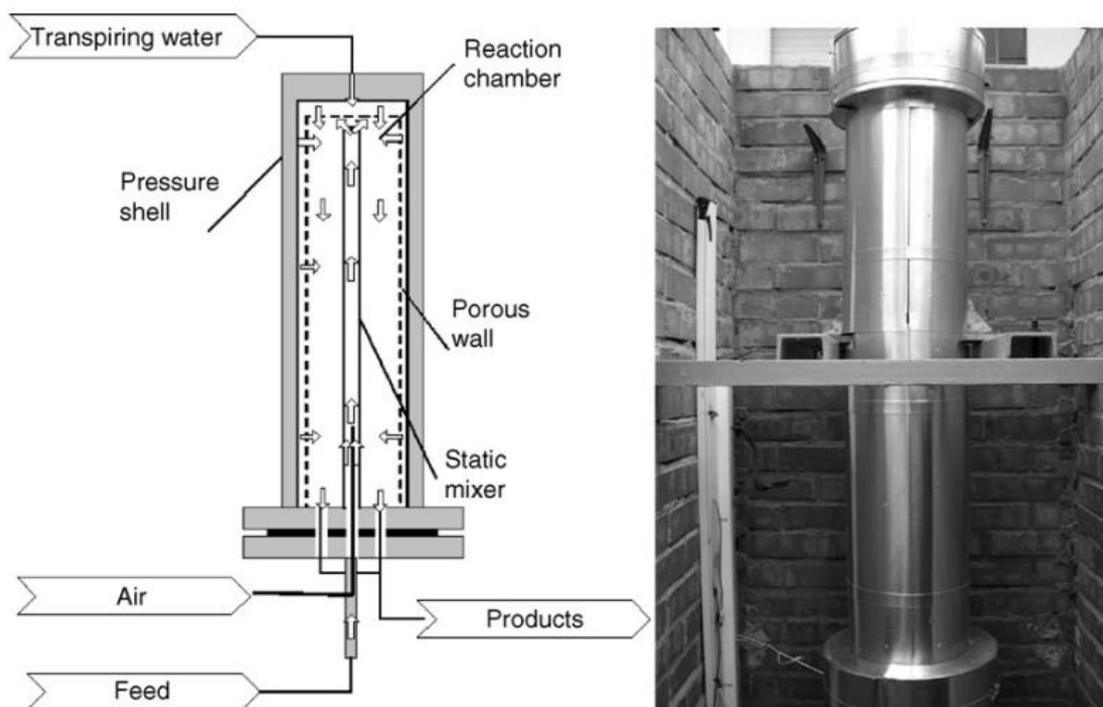


Figura 11. Diagrama de flujos del reactor de pared porosa de la Universidad de Valladolid [21]

Las conclusiones que obtuvieron de sus experimentos fueron las siguientes:

- Las mejores eficiencias se alcanzaron con flujos de carga entre 16 y 20 kg/h. A menores flujos la reacción no se realizaba completamente, probablemente porque el flujo era demasiado pequeño para que los reactivos se mezclaran adecuadamente. A mayores flujos los reactivos no tenían tiempo suficiente para incrementar su temperatura antes de entrar en contacto con el muro poroso. Además, se descubrió que solo hizo falta menos del 50% de la longitud del reactor para llevar a cabo la reacción, lo que quiere decir que el reactor podría oxidar mayores cantidades de carga, pero está limitado por el mezclador.
- Se comprobó la gran influencia que tiene la temperatura de la carga en la eficiencia del reactor. Sin embargo, se descubrió que también era imposible alcanzar eficiencias mayores del 99% a menos de que aumentaran considerablemente los tiempos de residencia con respecto a los órdenes de magnitud usuales.
- Se descubrió que la temperatura del aire de entrada y el flujo poroso tenían poca influencia en la eficiencia y en los perfiles de temperatura del reactor. Sin embargo, un flujo poroso demasiado alto podría llegar a extinguir la reacción al diluir demasiado el residuo, en cuyo caso sí que tendría efecto en la eficiencia.
- La temperatura del flujo poroso sí tiene un efecto remarcable en el perfil de temperaturas, pero cuando se trabajaba sin precalentamiento disminuía en algo menos del 1% la eficiencia, mientras que mejoraba la protección de la pared.
- El efecto de la temperatura de entrada y de la concentración de isopropanol tienen un efecto en la temperatura de la reacción, que a su vez es uno de los parámetros más importantes en la eficiencia del reactor. Sin embargo, el efecto es el mismo independientemente de si se aumenta la temperatura de entrada o de si se aumenta la concentración de materia orgánica. Se puede sustituir el calor proporcionado por el calentamiento por una mayor cantidad de isopropanol (0,5% de aumento de la concentración de isopropanol resulta en 50 °C aproximadamente).

2.2.4 Reactor tipo tanque

Los reactores de tipo tanque fueron diseñados para paliar los efectos de la corrosión y la deposición de sales que sufren otras tipologías de reactores. Se caracterizan por tener una geometría cilíndrica y una relación longitud/diámetro inferior a 10. En la Figura 12 se puede observar el esquema de un reactor de tanque tipo Modar. La parte superior del reactor se encuentra en estado supercrítico mientras que la parte inferior está en estado subcrítico. La reacción de oxidación da lugar en la parte superior. Como el régimen de flujo es prácticamente laminar, las sales inorgánicas precipitan y se disuelven en la zona subcrítica [9]. El agua de la zona subcrítica va renovándose para retirar la que tiene disuelta gran cantidad de sales. Además, debido a su pequeña relación longitud/diámetro, es posible incorporar encamisados que protejan las paredes del reactor [20].

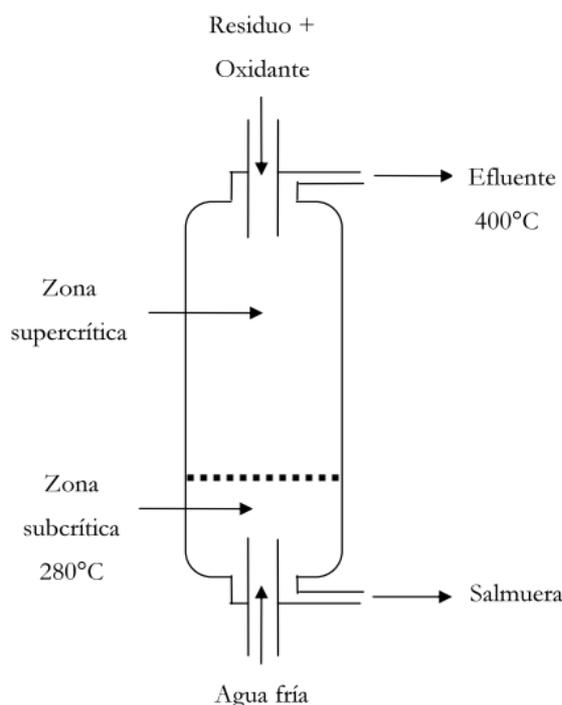


Figura 12. Esquema de un reactor de tanque tipo Modar [20]

El inconveniente de este tipo de reactores es que debido a que la concentración de materia orgánica a la salida es la misma que en el interior del reactor, y se buscan concentraciones lo más pequeñas posibles, se utilizan velocidades pequeñas dentro del reactor [20]. Este fenómeno hace que se necesiten volúmenes de reactor más grandes que en el caso de los reactores tubulares para alcanzar los mismos niveles de conversión de materia orgánica. Este aumento del volumen además repercute en que es más difícil mantener una concentración homogénea en todos los puntos del reactor y por ende un tiempo de residencia constante.

2.3 Aprovechamiento energético

Además del alto rendimiento del proceso, uno de los mayores atractivos que tiene la tecnología de la oxidación supercrítica es la posibilidad de generar energía. Este potencial no lo tienen otros métodos de tratamiento de aguas residuales, de ahí el interés en el desarrollo de esta tecnología. La reacción de oxidación supercrítica es altamente exotérmica, lo que permitiría no solo mantener el proceso de forma autosuficiente, sino generar excedentes que pueden ser aprovechados de distintas formas, como generación de vapor, abastecimiento de demandas térmicas, producción eléctrica entre otros. Debido al interés generado en la producción de energía, muchos investigadores han abordado el problema con estudios teóricos y simulación.

2.3.1 Producción de biocombustibles

Otra de las características que tiene la OSC es que representa un medio viable para la producción de biocombustibles. Dichos biocombustibles son generados mediante la oxidación parcial de otros compuestos primarios. La ventaja que tiene este proceso es que mediante la oxidación se puede conseguir que el proceso sea térmicamente independiente y además se están generando productos útiles.

Uno de los estudios analizados examinó la posibilidad de integrar térmicamente la oxidación de metano (CH_4) con un reactor de agua supercrítica y producir electricidad mediante expansión directa [22]. Se compararon la oxidación completa del metano y la oxidación parcial del metano para obtener metanol y monóxido de carbono (CO). Se concluyó que ambas opciones pueden autoabastecerse térmicamente pero que la oxidación parcial tiene la posibilidad de producir más potencia eléctrica además de generar reactivos útiles. Existen caudales másicos de metano óptimos para maximizar la producción de energía eléctrica o para disminuir los requerimientos térmicos del reactor según sea la prioridad.

El hidrógeno es considerado una de las fuentes de energía limpias con mayor potencial. Debido a esto se están investigando diferentes vías para su producción a gran escala. Gracias a sus propiedades, la OSC tiene la capacidad de hacer reforming a hidrocarburos para producir H_2 . Las ventajas que tiene la OSC frente a otras tecnologías son las que ya se han mencionado en apartados anteriores: tiempos de residencia cortos, flexibilidad de funcionamiento con distintos compuestos de alimentación, altas conversiones... Con un mayor desarrollo de la tecnología se espera que la OSC juegue un papel importante en la producción de hidrógeno para fines energéticos [23] [24].

2.3.2 District heating

El district heating es una práctica común en países con bajas temperaturas del este y norte de Europa. Este método consiste en utilizar excedentes de calor de la industria para calentar agua de zonas residenciales, que después se usa como ACS o sistemas de calefacción. Esta práctica tiene como ventaja que se aprovecha una energía residual y que al generarse en sistemas industriales tiene mejor rendimiento que los que suelen tener los equipos residenciales. El mayor problema al que se enfrenta esta tecnología son las pérdidas de calor en el transporte desde las fábricas hasta las casas, por lo que una condición necesaria para implantar este tipo de sistemas es que exista cercanía física entre la fuente del calor y la localización de destino.

Se dispone de un estudio en el que se simuló la recuperación de energía de aguas residuales con 10% en peso de materia orgánica mediante una OSC usando el software Aspen plus [25]. Esta prueba se hizo para la ciudad de Göteborg (Suecia), donde el calor recuperado se puede usar para calentar agua y aprovecharla en el sistema de district heating, dejando de consumir el combustible que se quema en la actualidad para suplir esa necesidad. Los resultados de la simulación mostraron que el efluente de la reacción con 4,9 kg/h y 359 °C se puede usar para calentar la corriente de agua municipal de 40 °C a 90 °C a un ritmo de 54,8 kg/h. Los lodos pueden oxidarse con una supuestamente completa recuperación del poder calorífico de los residuos como agua caliente o vapor de alta presión.

Otro estudio calculó que con un gasto másico de 1000 kg/h de efluente con un 71,8% de agua, 22,8% de nitrógeno, 3,8% de dióxido de carbono y 1,65% de oxígeno a una temperatura de 185 °C y 250 bar podía generar desde 1700 a 2800 kg/h de agua a 65 °C para district heating para temperaturas de entrada de agua desde 5 a 35 °C [26].

2.3.3 Expansión directa

Entre los métodos de generación de electricidad muchos autores han concluido que la expansión directa del efluente en estado supercrítico presenta mejores rendimientos que generar vapor para utilizarlo en un ciclo de Rankine indirecto. Esto está principalmente causado porque mediante esta tecnología no solo se aprovecha la temperatura del fluido supercrítico, sino también su presión. Sin embargo a corto plazo esta tecnología no es viable debido a la toxicidad que presentan los efluentes de una OSC [26]. El nivel de pH y la grandes concentraciones de especies inorgánicas pueden producir corrosión severa en los álabes de la turbina que

reduzcan su rendimiento y su vida útil.

Usando una turbina supercrítica pequeña se comprobó que expandiendo un 27,5% del efluente a 650 °C se podían abastecer los consumos de la bomba y el compresor de la OSC con una eficiencia de la producción eléctrica del 12%, mientras que a su vez el resto del efluente se usaba para precalentar el agua y el aire [27].

2.3.4 Ciclo de Rankine convencional

El ciclo de Rankine es el método más usado a nivel mundial. Para integrarlo con la OSC se sustituiría la caldera por un intercambiador donde el agua se calentaría con la energía del efluente del reactor. Al ser una tecnología muy empleada no se necesitaría una curva de experiencia para implementarla a la OSC como con otros métodos de aprovechamiento energético, sin embargo una desventaja que tiene frente a la oxidación supercrítica es que no se aprovecha la alta presión del efluente, solo la temperatura, por lo que parte en desventaja a la hora de comparar la eficiencia de ambos procesos.

Se realizó un estudio en una planta piloto (25 kg/h) que solía tratar residuos petrolíferos con oxidación de agua supercrítica [26]. El diseño de la planta estudiado producía energía en forma de calor de baja calidad, mayoritariamente debido a que la temperatura de la corriente de salida, de la cual se recuperaba el calor, era muy pequeña y debido a eso el número de consumidores que podían aprovechar esa energía era muy reducido. Por esta razón, se manifiesta que la generación eléctrica basada en un ciclo de Rankine no era apropiada para el diseño de la planta piloto actual, porque la temperatura máxima que podría llegar a alcanzar el vapor era de 140-160 °C, lo que reduce considerablemente la eficiencia del ciclo y en consecuencia la de la recuperación de energía. Los autores propusieron otras vías más adecuadas para aprovechar la recuperación de energía a baja temperatura y alta presión del fluido, como calentamiento de agua y producción de vapor de proceso.

Otro estudio concluyó que no era posible conseguir abastecer los consumos eléctricos de la bomba y el compresor mediante un ciclo de Rankine usando aire como oxidante, mientras que sí era viable hacerlo si se expandía supercríticamente el efluente [28]. Sin embargo esto cambiaba si se usaba oxígeno puro como oxidante, ya que el consumo eléctrico del compresor disminuye considerablemente.

2.3.5 Organic Rankine Cycle

El ciclo orgánico de Rankine (ORC) usa los mismos principios que el ciclo convencional de Rankine (fuente de calor, turbina, condensador, bomba) utilizando un fluido orgánico en vez de agua. Este ciclo nace como una alternativa a los ciclos de turbina de vapor, que utilizan normalmente temperaturas por encima de 300 °C como temperatura de vapor vivo, mientras que las sustancias que se usan en los ORC tienen temperaturas de ebullición considerablemente menores, por lo que permiten aprovechar fuentes de calor residuales de baja temperatura.

Aplicando este método un estudio propuso usar el efluente del reactor tras precalentar la carga con una temperatura aproximada de 250 °C como fuente de calor para un ORC [29]. Probaron diferentes sustancias como fluido de trabajo obteniendo eficiencias entre el 0,15 y el 2,6%. Sin embargo, se comprobó que el proceso podía ser autoabastecible tanto térmicamente como eléctricamente mediante este método. En la Figura 13 se muestra el diagrama de procesos del ciclo orgánico de Rankine acoplado al proceso de oxidación supercrítica.

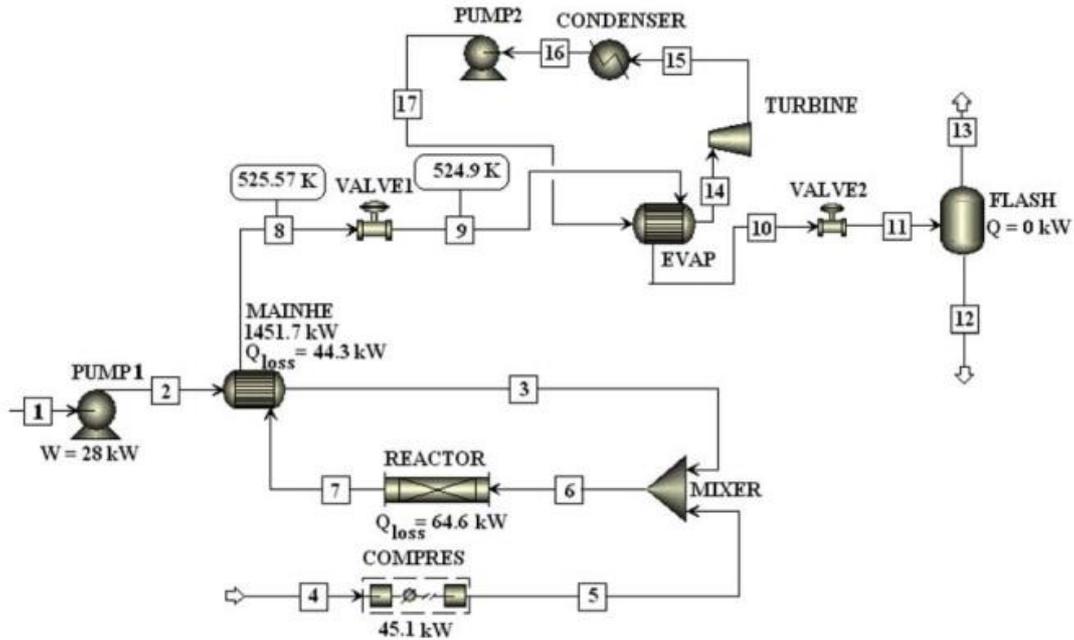


Figura 13. Ciclo orgánico de Rankine acoplado a un proceso de ORC [29]

2.3.6 Oxidación supercrítica de carbón

Uno de los métodos de aprovechamiento energético de la oxidación supercrítica ha sido utilizarla como reemplazo de la combustión convencional. Esta alternativa tiene como ventaja que no produce tantos residuos como la incineración al ser reacciones distintas [30]. Además, dichos compuestos van disueltos en el agua y se pueden separar de la corriente para su procesamiento. En la Figura 14 se observa el esquema teórico de cómo sería una planta de OSC de carbón. Se observa que el efluente pasa por un separador de partículas antes de ser turbinado mediante expansión directa.

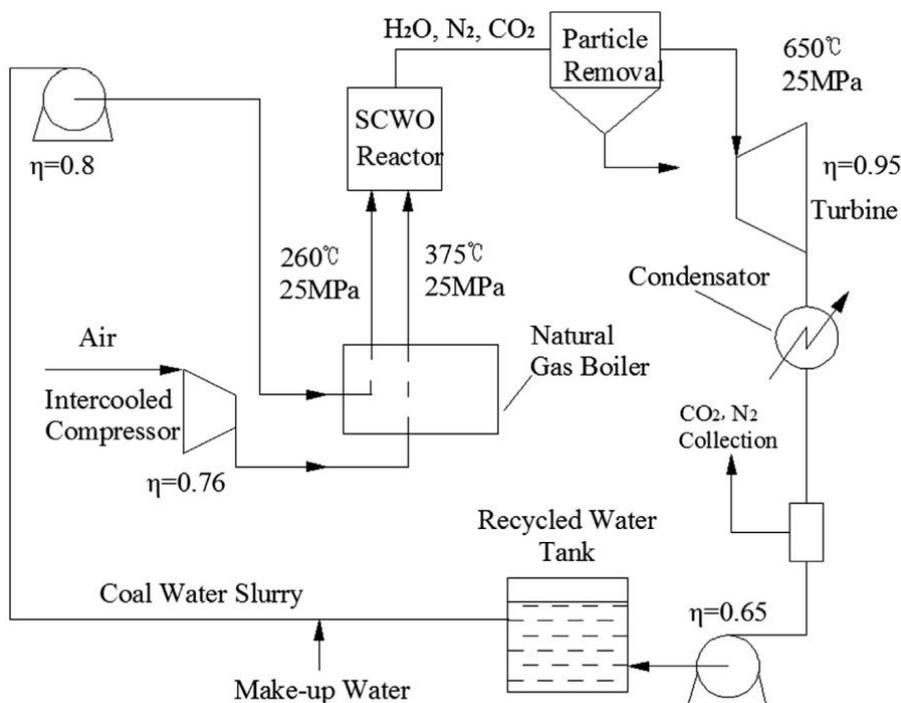


Figura 14. Esquema de una planta de OSC de carbón [30]

Se dispone de un estudio teórico preliminar sobre la oxidación supercrítica del carbón, que presentó mayores eficiencias (4-8%) que los procesos en plantas de carbón convencionales bajo los mismos requerimientos de vapor [31]. Propusieron un separador de sólidos aguas abajo del reactor donde los sólidos se separaban del efluente. Esta corriente a 650 °C y 30 MPa fue expandida en una turbina consiguiéndose una eficiencia del 37%. Si la expansión se hiciera en dos tiempos con recalentamiento intermedio el rendimiento se incrementaría hasta el 40%. Sin embargo, otros investigadores establecen que esta forma de recuperar energía no es posible, debido a que está basada en la separación de partículas a 650 °C y 30 MPa, y un separador o turbina no pueden soportar esas condiciones con la tecnología actual [32].

Otro estudio también sostiene que la oxidación supercrítica del carbón es viable y que además tiene mejor rendimiento exergético que la combustión atmosférica convencional [30]. Además de eso coincide en que se trata de una tecnología respetuosa por el medio ambiente ya que no emite a la atmósfera SO_x, NO_x, polvo y otras partículas y contaminantes, por lo que no haría falta un sistema de tratamiento de gases de escape. Sin embargo, el estudio concluye que esta tecnología no será comercial hasta que no se hayan subsanado los problemas de corrosión y deposición de sales en el reactor.

3 PROPIEDADES DE LOS FLUIDOS DE TRABAJO

En este apartado se van a exponer las propiedades más importantes de las sustancias que forman parte de una reacción OSC, así como los criterios utilizados para calcular la velocidad de la reacción y las propiedades de la mezcla. Se prestará especial atención a las propiedades del agua, especialmente a los cambios que se producen al pasar al estado supercrítico. Todas las propiedades de los fluidos de trabajo utilizadas para realizar el modelo se han obtenido de la biblioteca de EES. Sin embargo existen otras propiedades de ciertas sustancias, como por ejemplo aislantes o materiales de tubería, que se han obtenido de otras fuentes. En dichos casos se detallará en el momento que aparezcan en el modelado.

3.1 Propiedades del agua en estado supercrítico

El agua es el compuesto mayoritario en las reacciones de oxidación supercrítica ya que constituye el medio en el que se producen y además es uno de los productos de la reacción, característica que tiene en común la oxidación supercrítica con la oxidación convencional. Sus propiedades a temperaturas y presiones bajas son comúnmente conocidas y sus aplicaciones han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, dichas propiedades varían considerablemente en las cercanías del punto crítico. Estas diferencias en las propiedades con respecto a su estado líquido o vapor son las que han llevado a los investigadores a estudiar aplicaciones diferentes del agua en este estado.

A continuación se exponen algunas de las características más importantes del agua en estado supercrítico y como influye su variación con respecto a otros estados en distintas aplicaciones.

3.1.1 Densidad ρ

Como se puede observar en la Figura 15 a altas presiones la densidad del agua disminuye con la temperatura pero al no pasar a fase gaseosa se mantiene en órdenes de magnitud de densidad líquida. Cuando el agua pasa a estado supercrítico su densidad cae súbitamente, y en esta zona sí se aprecian diferencias de la densidad en función de la presión. Una vez en esta región la densidad es prácticamente constante respecto a la temperatura y tiene un valor de 100 kg/m^3 , por lo que es más parecida a la densidad del estado líquido ya que está dos órdenes de magnitud por encima de la densidad en estado gaseoso.

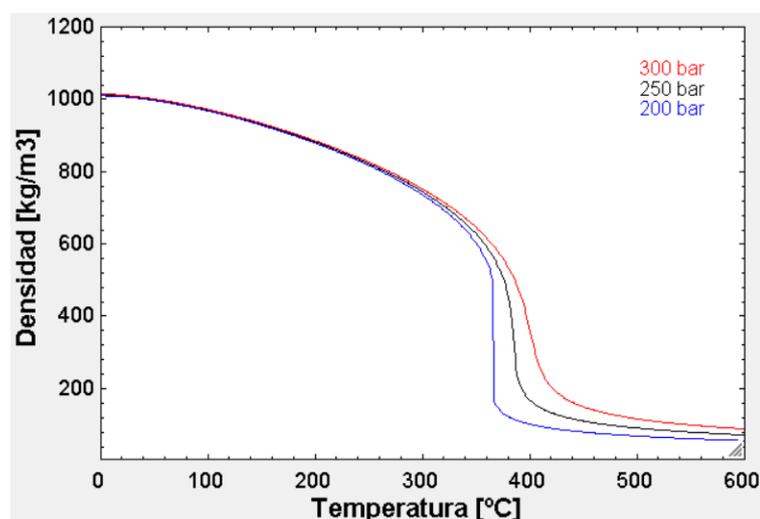


Figura 15. Densidad del agua en función de la temperatura para diferentes presiones

3.1.2 Constante dieléctrica ϵ

La constante dieléctrica de una sustancia es el parámetro que define el potencial de dicha sustancia como disolvente. El valor de dicha constante (adimensional) para el agua a 25 °C y 1 atm es de 80. Esto es debido a los puentes de hidrógeno que unen las distintas moléculas. Sin embargo este valor va disminuyendo con la temperatura tal y como se puede apreciar en la Figura 16, hasta tener un valor de 6 en el punto crítico y de 1-2 a partir de 450 °C. Esto significa que a dichas temperaturas el agua se comporta como un disolvente apolar, por lo cual es capaz de disolver compuestos orgánicos eficazmente y es completamente miscible con gran cantidad de gases, incluido el oxígeno. Gracias a esto en condiciones supercríticas existe una única fase desapareciendo las resistencias a la transferencia de materia, por lo que las reacciones del agua con los compuestos orgánicos disueltos en ella se dan de forma rápida y homogénea. Con respecto a la presión se observa que el valor de la constante dieléctrica aumenta con la presión y que dicha diferencia se hace más notable en la franja de temperaturas entre 350 y 450 °C, que coincide con el límite inferior de temperatura de la región supercrítica. Fuera de ese rango de temperaturas la constante dieléctrica no tiene una variación significativa con respecto a la presión.

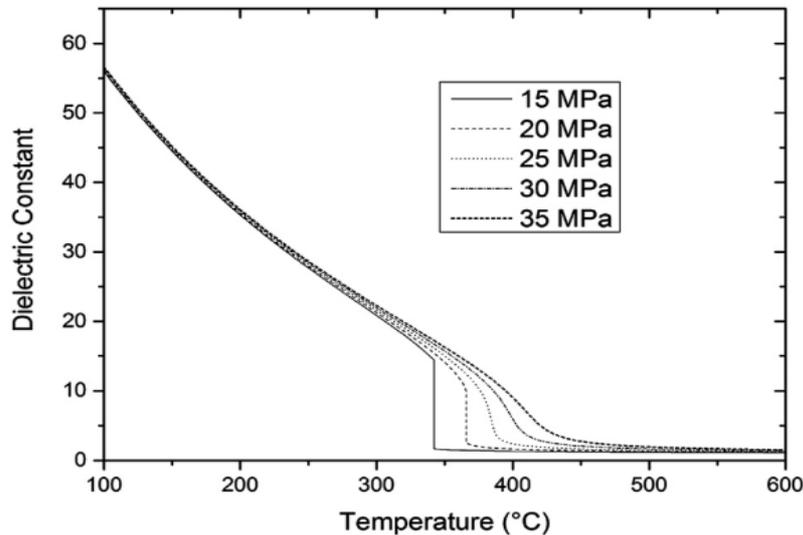


Figura 16. Constante dieléctrica del agua en función de la temperatura para diferentes presiones [33]

En contraposición, al ser la constante dieléctrica tan baja las sales inorgánicas son poco solubles en agua supercrítica como se puede apreciar en la Figura 17, lo que puede conllevar problemas de corrosión y atascamiento en las tuberías y equipos de la instalación. Esto representa una de las principales limitaciones que afrontan este tipo de instalaciones y que limitan notablemente su desarrollo comercial.

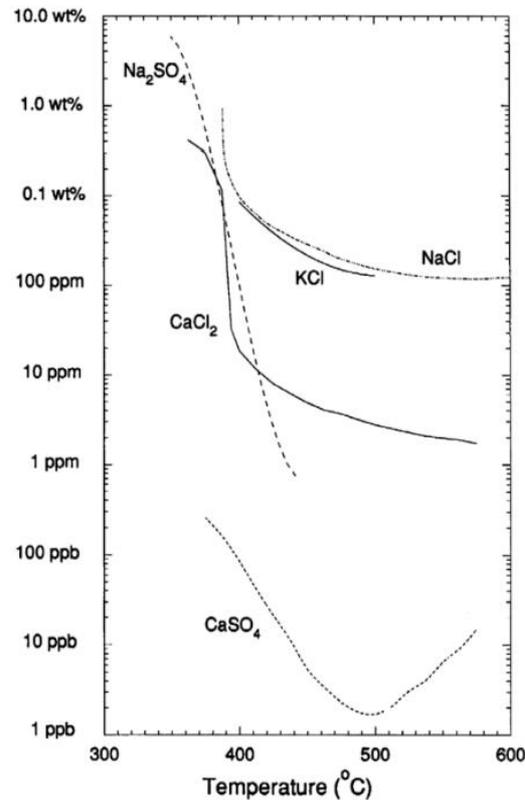


Figura 17. Solubilidad de distintas sales en agua supercrítica en función de la temperatura para una presión de 250 bar [34]

3.1.3 Producto iónico $\log K_w$

En la Figura 18 se muestra como varía el producto iónico del agua en función de la temperatura para ciertas presiones. Se observa que a mayor presión mayor es el producto iónico, haciéndose más notable dicha diferencia una vez el agua ha entrado en la región supercrítica (a partir de 374 °C). Sin embargo el comportamiento con respecto a la temperatura es más complicado. Se aprecia que el producto iónico aumenta ligeramente con la temperatura hasta llegar a las cercanías de la región supercrítica, donde sufre una gran caída y a partir de ahí disminuye si aumenta la temperatura. Debido a esta disminución en el producto iónico del agua se favorecen las reacciones de radicales libres, entre los cuales se encuentra el proceso de oxidación [20].

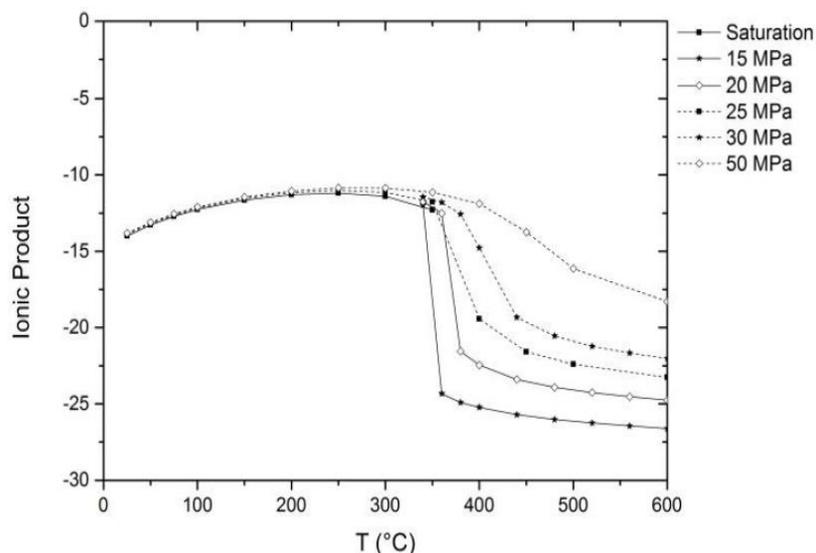


Figura 18. Producto iónico del agua en función de la temperatura para diferentes presiones [34]

3.1.4 Viscosidad μ

La viscosidad del agua en estado supercrítico es del orden de la viscosidad en el estado gaseoso. Esto se puede constatar en la Figura 19 que muestra la viscosidad del agua en función de la temperatura para diferentes presiones. Este valor tan bajo de la viscosidad permite que las moléculas de soluto se muevan con facilidad a través del agua supercrítica, lo que mejora las propiedades de la transferencia de masa. También se observa que la presión solo tiene influencia en la viscosidad en la zona del límite de la región supercrítica.

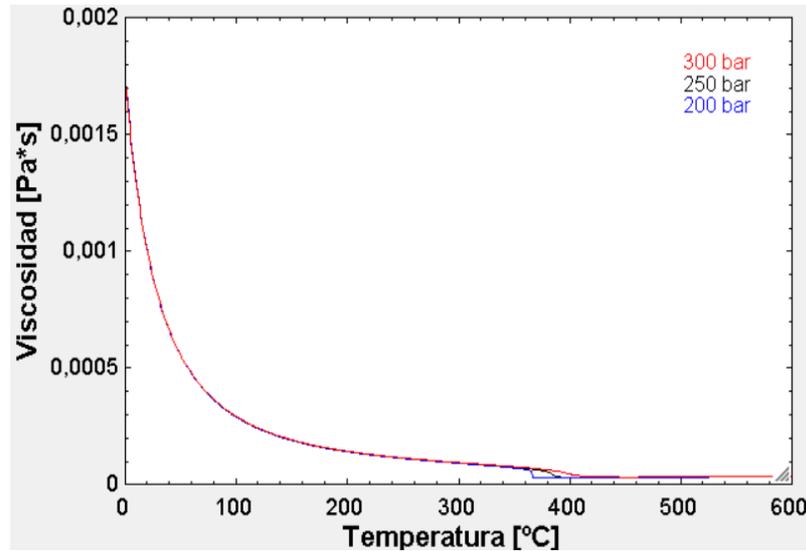


Figura 19. Viscosidad del agua en función de la temperatura para diferentes presiones

3.1.5 Capacidad calorífica específica C_p

La Figura 20 muestra la capacidad calorífica específica del agua en función de la temperatura a diferentes presiones. Se observa que en el cambio al estado supercrítico el C_p tiene a infinito debido a la enorme cantidad de energía que necesita el fluido para cambiar de fase. Esta tendencia podrá ser observada en el Capítulo 4 cuando se analice el comportamiento del agua en el precalentador. También se aprecia que si la presión se aleja de la presión crítica del agua este efecto se atenúa.

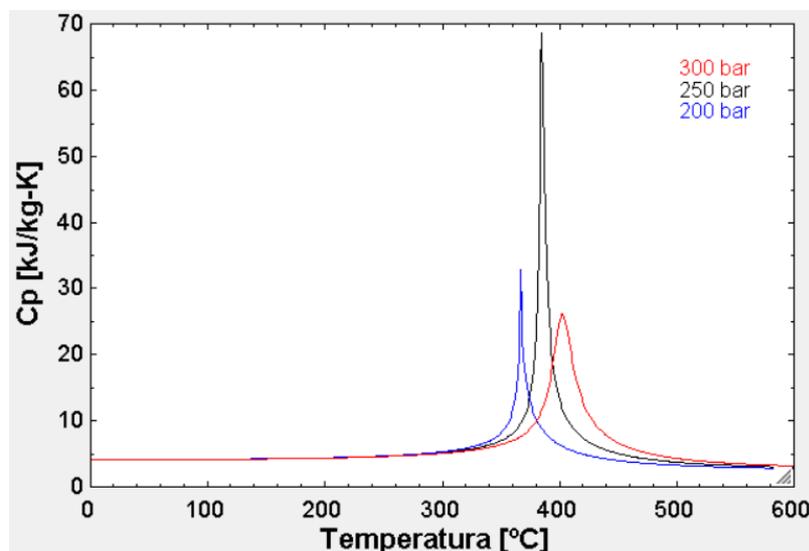


Figura 20. Capacidad calorífica específica del agua en función de la temperatura a diferentes presiones

3.1.6 Conductividad térmica k

En la Figura 21 se muestra la conductividad térmica del agua en función de la temperatura para diferentes presiones. En dicha imagen se muestra como la conductividad aumenta hasta alcanzar un máximo a los 150 °C y a partir de ahí disminuye. En la región supercrítica sufre una caída abrupta debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno [20].

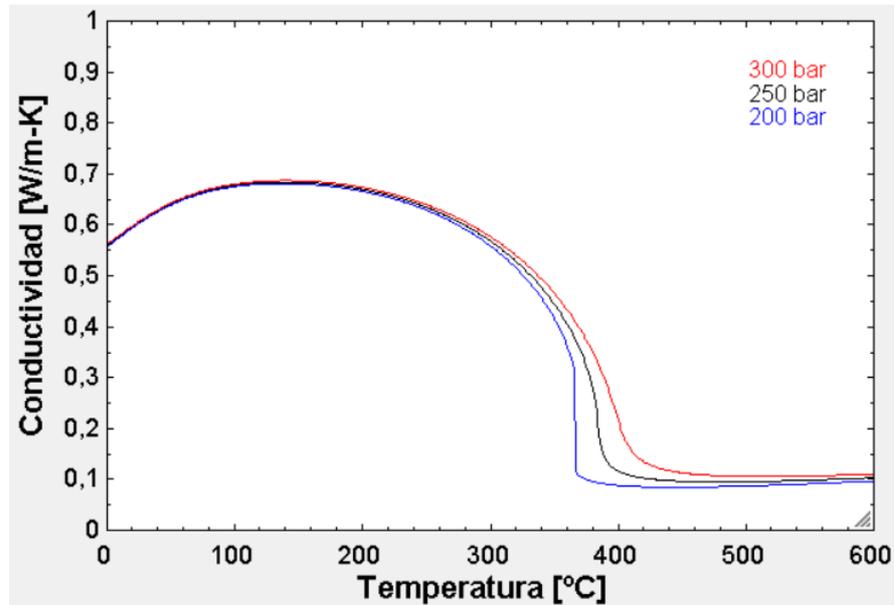


Figura 21. Conductividad térmica del agua en función de la temperatura para diferentes presiones

3.1.7 Entalpía

En la Figura 22 se muestra la entalpía del agua en función de la temperatura para diferentes presiones. Se aprecia que antes de la región supercrítica la entalpía muestra un comportamiento lineal con la temperatura, sin embargo en el estado supercrítico la entalpía tiene una subida abrupta debido al aumento de la capacidad calorífica.

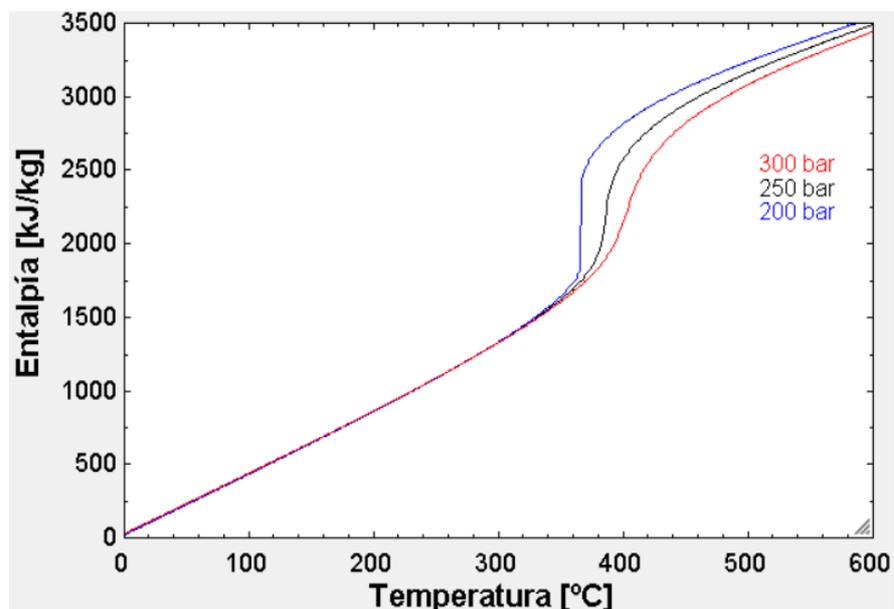


Figura 22. Entalpía del agua en función de la temperatura para diferentes presiones

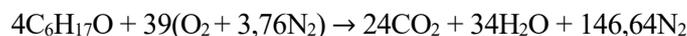
3.2 Propiedades de los compuestos orgánicos

Los aceites de corte son compuestos sintéticos comúnmente empleados en la industria debido a sus especiales propiedades. Son utilizados como lubricantes para reducir la fricción en el área de contacto entre piezas alargando la vida útil de las mismas. También sirven como refrigerantes, evitando el sobrecalentamiento de las piezas y evacuando el calor. Debido a su uso continuado, estos fluidos van perdiendo sus propiedades hasta ser reemplazados. Entonces la empresa debe gestionar estos residuos ya que no pueden ser expulsados al medio ambiente libremente ya que provocan graves daños debido a su toxicidad. En este punto es donde entra la OSC, siendo un método viable de gestión de estos residuos.

El fluido orgánico empleado para analizar la efectividad de la oxidación supercrítica ha sido un aceite de corte comercial llamado Biocut (Houghton Ibérica S.A.). Se ha utilizado este fluido dado que los residuos de este tipo de aceites usados en la industria son muy dañinos para el medioambiente, además que su contenido en sales es muy pequeño por lo que no originará problemas de obstrucciones debido a la precipitación y no contienen cloruros que ocasionarían corrosión como se comentó en el apartado 3.1.2 Constante dieléctrica ϵ .

Las proporciones elementales del fluido son: 70,1% de carbono, 16,5% de hidrógeno, 0,26% de nitrógeno, 0,36% de azufre y 12,74% de oxígeno [26]. Viendo estos resultados se considera despreciable la contribución de nitrógeno y azufre, representando la fórmula empírica de esta sustancia como $C_6H_{17}O$. Al despreciarse estos porcentajes, se deriva en que la producción de NO_x del combustible va a ser cero, pudiéndose entonces producirse únicamente NO_x térmicos, que requieren una temperatura superior a los 1200 °C. Tampoco se van a producir compuestos derivados del azufre (SO_x) como SO_2 y SO_3 que después puedan transformarse en H_2SO_4 al reaccionar con el agua.

El primer objetivo de este estudio será disminuir el contenido de materia orgánica de este fluido que se contabiliza con un COD de 2,264 [g O_2 /g aceite de corte]. El oxidante que se va a utilizar es aire ambiente, que se considerará compuesto únicamente de nitrógeno y oxígeno, despreciando la humedad y la presencia de otros gases de contenido minoritario. Dadas estas consideraciones, la reacción química que tendrá lugar dentro del reactor será la siguiente:



Esta reacción es exotérmica (la energía de los productos es menor que la de los reactivos) y tiene un poder calorífico de 39,2 MJ/kg de aceite de corte. Como se ha adelantado en párrafos anteriores, no se considera la formación de NO_x dado que la temperatura máxima dentro del reactor no alcanza los 600 °C, cuando la formación de NO_x térmicos empieza a temperaturas por encima de los 1200 °C.

La velocidad de la reacción se ha modelado mediante una ecuación de la velocidad de desaparición del aceite de corte basada en la ley de Arrhenius [35]. Esta ecuación solo es válida para el fluido orgánico considerado en el estudio. Dicha velocidad de reacción es dependiente de la temperatura y de las concentraciones de aceite de corte (en forma de COD) y oxígeno:

$$rate_{COD} = A * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) * [COD] * [O_2]^{0,579}$$

Siendo:

- $rate_{COD}$: Velocidad de la reacción en términos de desaparición de oxígeno [mg O_2 /L*s]
- A: Factor preexponencial de Arrhenius de valor 35 [(mg O_2 /L)^{-0,579}*s⁻¹]
- E_a : Energía de activación de la reacción que en este caso es 63000 [J/mol]
- R: Constante de los gases ideales cuyo valor es 8,314 [J/mol*K]
- T: Temperatura local [K]

- [COD]: Concentración local de aceite de corte en forma de COD [mg O₂/L]
- [O₂]: Concentración local de O₂ [mg O₂/L]

3.3 Propiedades de la mezcla

En este apartado se va a hacer una breve revisión de las propiedades de los otros compuestos minoritarios que aparecen en la reacción de OSC.

Las propiedades necesarias para realizar el estudio se han calculado a partir de la biblioteca de EES para cada temperatura y presión de todas las sustancias puras. Dado que el aceite de corte se encontrará en muy pequeña proporción (< 2%) y además dicho porcentaje va disminuyendo conforme se avanza por el reactor, se han supuesto sus propiedades iguales a las del agua, lo cual es una aproximación típica de los estudios de OSC [26]. Para calcular las propiedades de la mezcla se ha hecho de forma proporcional a la cantidad de cada sustancia pura presente en ella.

$$Y = \frac{\sum \dot{m}_j * Y_j}{\sum \dot{m}_j}$$

Siendo:

- Y: Propiedad de la mezcla
- \dot{m}_j : Caudal másico de la sustancia j [kg/s]
- Y_j: Propiedad de la sustancia j

3.3.1 Oxígeno O₂

Al tratarse de una reacción de oxidación no podía faltar esta sustancia. En la Figura 23 y la Figura 24 se muestran las propiedades que se han utilizado en el modelo en función de la temperatura para 250 bar. Se observa que su densidad cae con la temperatura como era de esperar y que el Cp permanece prácticamente constante, a diferencia del agua. Por otra parte tanto la viscosidad como la conductividad aumentan con la temperatura.

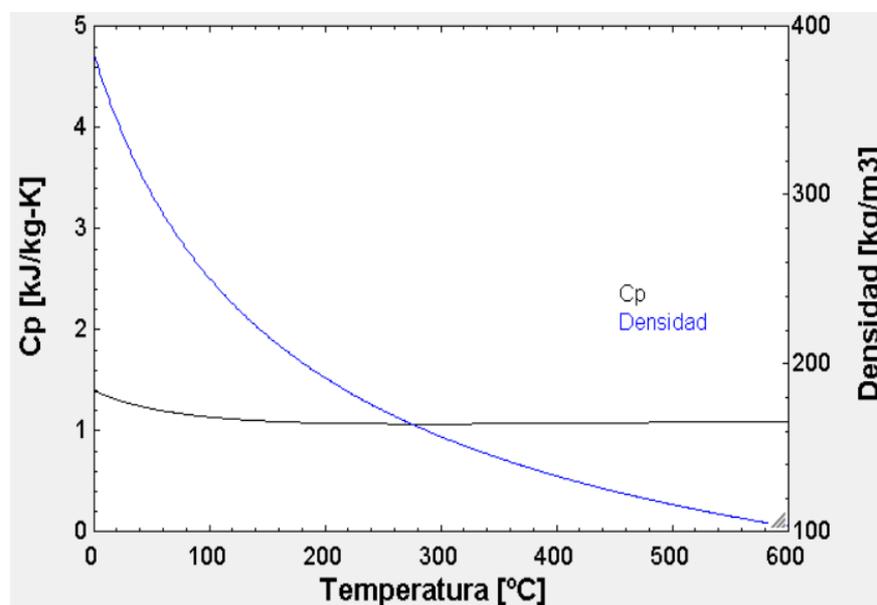


Figura 23. Cp y Densidad del O₂ en función de la temperatura para 250 bar

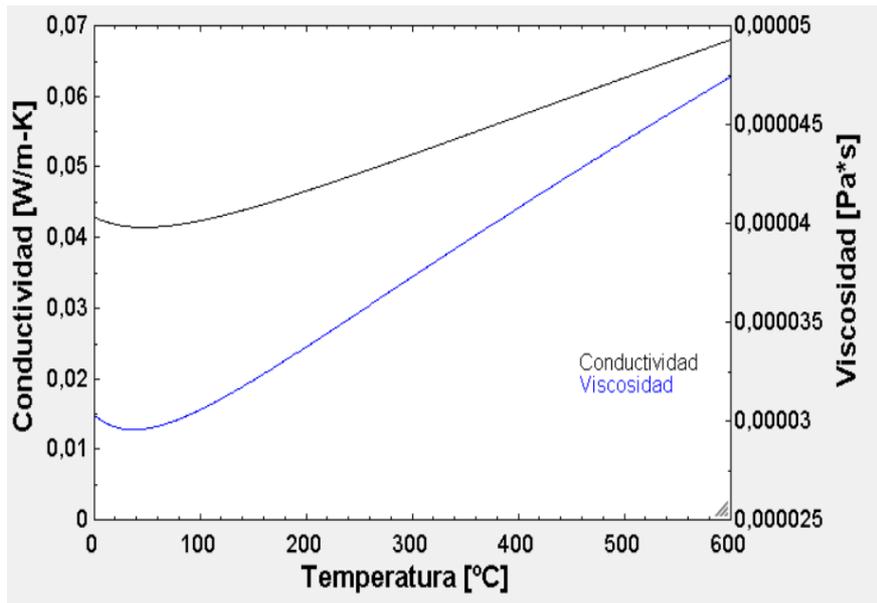


Figura 24. Conductividad y Viscosidad del O₂ en función de la temperatura para 250 bar

3.3.2 Nitrógeno N₂

El nitrógeno se comporta como un inerte de la reacción, sin embargo al ser un gas también se disuelve en el agua supercrítica. En la Figura 25 y la Figura 26 se muestran las propiedades que se han utilizado en el modelo en función de la temperatura para 250 bar. Las propiedades del nitrógeno son muy similares a las del oxígeno, siendo la diferencia que se trata de un gas un poco menos denso.

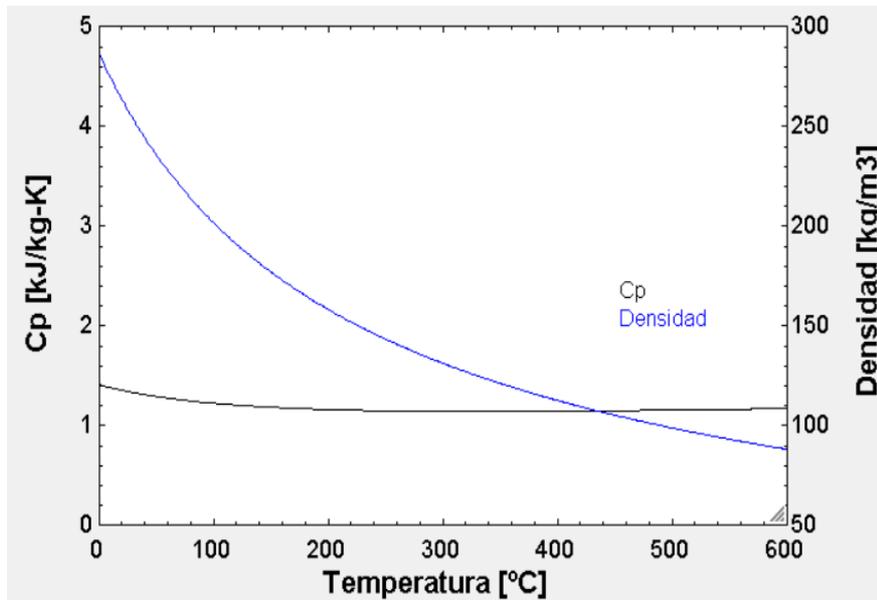


Figura 25. Cp y Densidad del N₂ en función de la temperatura para 250 bar

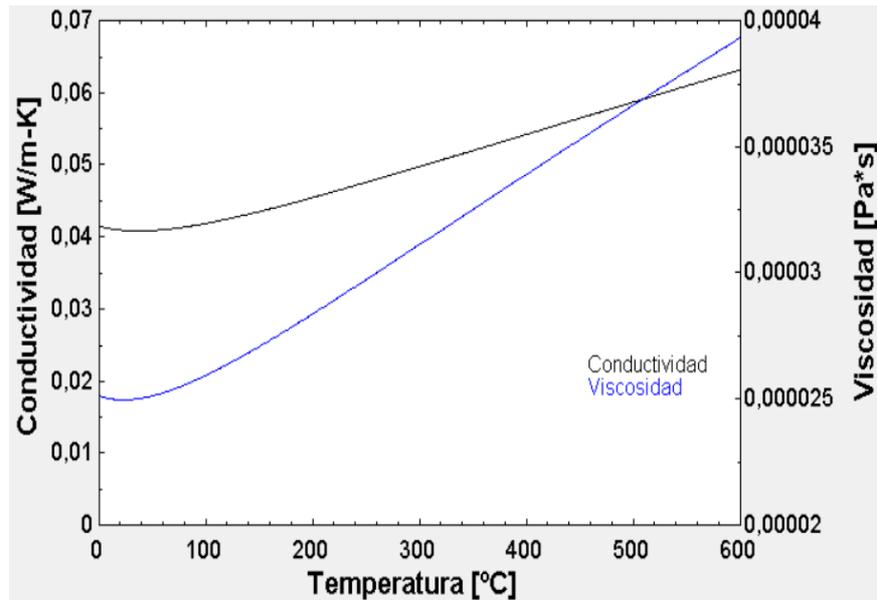


Figura 26. Conductividad y Viscosidad del N_2 en función de la temperatura para 250 bar

3.3.3 Dióxido de carbono CO_2

El dióxido de carbono es el principal producto de cualquier reacción de oxidación junto con el agua. Al tratarse de un gas también se disuelve eficazmente en agua supercrítica. En la Figura 27 y la Figura 28 se muestran las propiedades que se han utilizado en el modelo en función de la temperatura para 250 bar. Las propiedades del dióxido de carbono varían un poco con respecto a las del oxígeno y las del nitrógeno. El C_p y la densidad son un poco más altos y la conductividad y la viscosidad no son siempre crecientes como en el caso del oxígeno y el nitrógeno, sino que disminuyen considerablemente hasta los 100 $^{\circ}C$ aproximadamente y a partir de ahí aumentan con la temperatura con una menor pendiente.

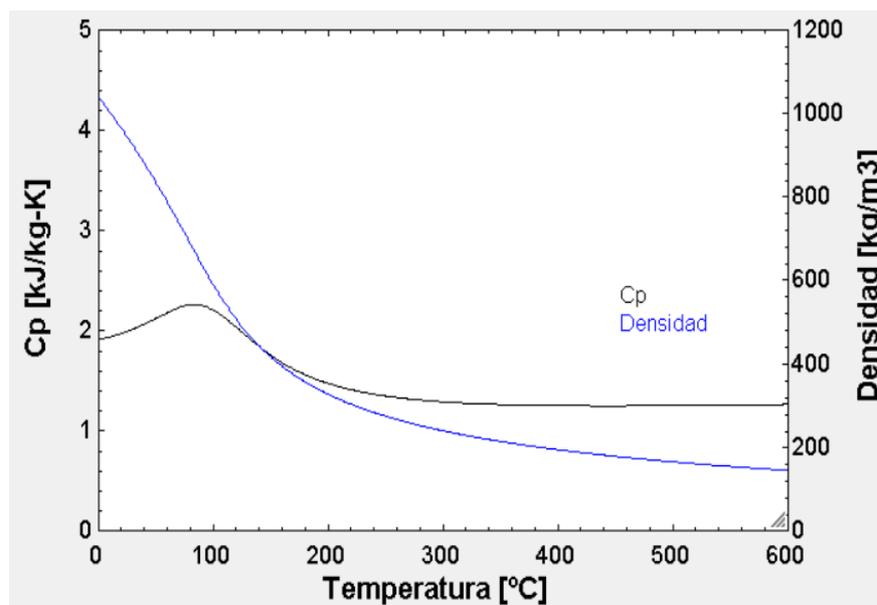


Figura 27. C_p y Densidad del CO_2 en función de la temperatura para 250 bar

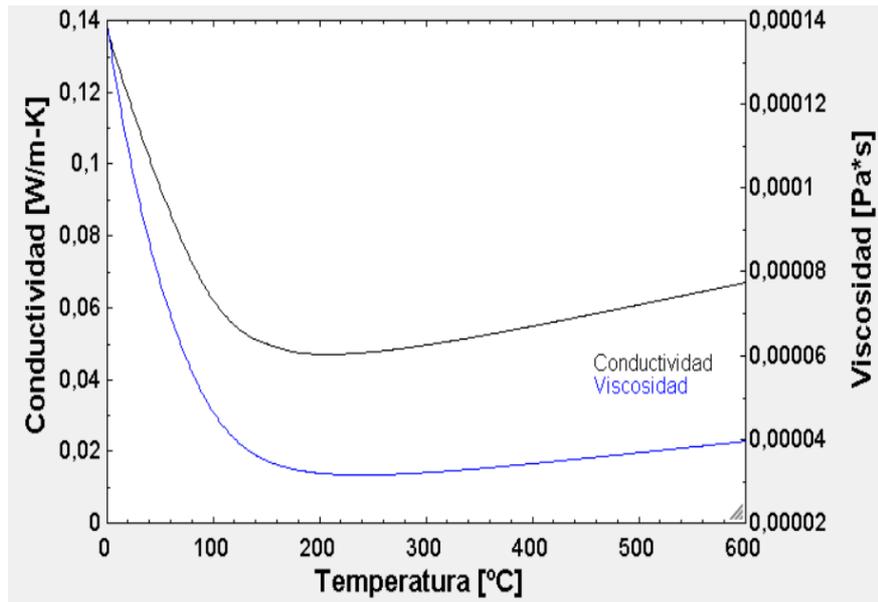


Figura 28. Conductividad y Viscosidad del CO₂ en función de la temperatura para 250 bar

4 MODELADO DE LA INSTALACIÓN

En este apartado se va a describir el modelo utilizado para simular un proceso de oxidación supercrítica. Con este modelo se pretende evaluar la viabilidad del aprovechamiento energético de una planta de OSC. Este modelo se realizó a través del software EES y cuenta con un reactor tubular de oxidación supercrítica y dos intercambiadores de calor de doble tubo a contracorriente para precalentar el agua y el aire de entrada al reactor. El modelo empleado está basado en la planta piloto existente en la Universidad de Cádiz [26].

El esquema de la planta real se muestra en la Figura 29. En dicha imagen se puede observar como el agua y el residuo en cuestión se mezclan (punto 1) antes de llegar a la bomba. Allí su presión asciende a 250 bar antes de dirigirse al precalentador de la corriente líquida (punto 2), donde se calienta la corriente hasta la temperatura de entrada al reactor (punto 3) mediante su propio efluente de salida. Antes del reactor se encuentra un calentador eléctrico que entraría el funcionamiento si dadas unas condiciones de operación el fluido no alcanzara la temperatura deseada para entrar al reactor. Otro caso típico donde se suelen usar este tipo de equipos es en los arranques. Dado que los estudios que se han realizado se han hecho en régimen de funcionamiento nominal y se ha conseguido autoabastecer térmicamente el proceso, no se ha modelado el calentador eléctrico. De manera análoga, el aire se comprime en el compresor hasta la presión de 250 bar (punto 2_{air}) y pasa por el precalentador del oxidante (3_{air}), por donde se calentará con el efluente que ya ha pasado por el precalentador de la corriente líquida para después mezclarse con el caudal de agua y residuos (punto 4). Esta mezcla pasará por el reactor tubular donde se oxidará la materia orgánica formándose agua y CO₂ (punto 5). Al salir se enfriará a su paso por los dos intercambiadores mencionados anteriormente (puntos 6 y 7) antes de dirigirse al enfriador para terminar de disminuir su temperatura (punto 8). Después se reducirá su presión mediante una válvula y la corriente resultante irá a parar a un separados gas-líquido para poder analizar la corriente gaseosa. Dado que el objetivo de este trabajo es analizar el aprovechamiento energético de la planta, se ha modelado hasta el punto 7 de la instalación, sustituyendo el enfriador por distintos equipos para utilizar la energía térmica del efluente y sin tener en cuenta la válvula de expansión.

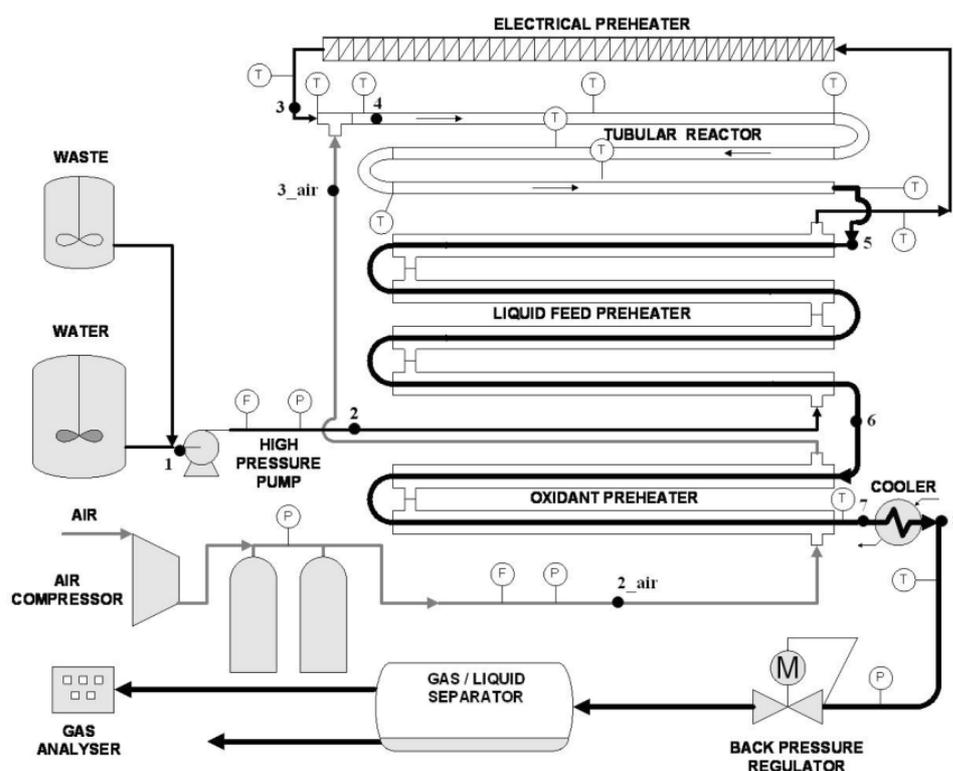


Figura 29. Diagrama de la planta piloto de la Universidad de Cádiz [26]

4.1 Descripción del modelo

Para conseguir una mayor exactitud en los resultados se ha decidido utilizar un modelo estacionario multizona, es decir, se han dividido tanto el reactor como los precalentadores en volúmenes de control (celdas) de una longitud determinada, como se puede observar en la Figura 30, y se han calculado en cada uno de ellos todas las magnitudes que varían a lo largo del sistema. Estas magnitudes se han calculado a la temperatura media y presión media de cada volumen de control, obteniéndose así una mejor representación de la realidad que con un modelo de caja negra que solo tomara la media de las magnitudes a la entrada y salida de los equipos. De acuerdo con el modelo multizona, la salida de cada volumen de control coincide con la entrada del siguiente.

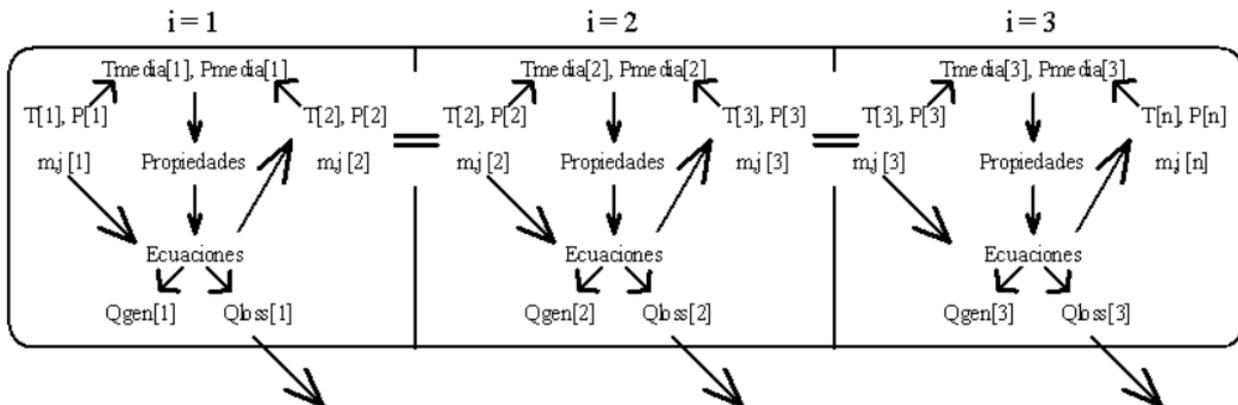


Figura 30. Esquema del modelo estacionario multizona del reactor

4.2 Ecuaciones de gobierno

Además de la ecuación de la cinética, que se explica en el apartado de las propiedades del fluido de trabajo, se han utilizado ecuaciones de conservación de la masa y las especies, la cantidad de movimiento y la energía para cada volumen de control.

La ecuación de la conservación de la masa total:

$$\dot{m}_i = \dot{m}_{i+1}$$

Siendo:

- m_i : Caudal másico a la entrada del volumen de control [kg/s].
- m_{i+1} : Caudal másico a la salida del volumen de control [kg/s].

El balance de especies se ha desarrollado a partir de la desaparición del aceite y aplicando relaciones estequiométricas. Si se suma o si se resta sustancia dependerá de la especie y se hará conforme a la reacción de oxidación supercrítica:

$$\dot{m}_{j,i+1} = \dot{m}_{j,i} \pm DELTA_{oil} * \frac{1}{PM_{oil}} * coef_j * PM_j$$

Siendo:

- $m_{j,i}$: Caudal másico de la especie j a la entrada de la celda i [kg/s].
- $m_{j,i+1}$: Caudal másico de la especie j a la salida de la celda i [kg/s].
- $DELTA_{oil}$: Desaparición de aceite en dicha celda [kg/s].
- PM_{oil} : Peso molecular del aceite [kg/kmol]
- $Coef_j$: Relación estequiométrica entre el aceite y la especie j [kmol_i/kmol_{oil}]
- PM_j : Peso molecular de la especie j [kg/kmol]

Pero antes se necesita calcular la $DELTA_{oil}$:

$$DELTA_{oil} = \frac{rate_{COD} * Tiempo * Caudal}{COD}$$

Siendo:

- $DELTA_{oil}$: Cantidad de masa de aceite que desaparece [kg/s]
- $rate_{COD}$: Velocidad de la reacción en términos de desaparición de oxígeno [kg O₂/L*s]
- $Tiempo$: Tiempo de residencia en un volumen de control [s]
- $Caudal$: Caudal volumétrico de fluido [L/s]
- COD : Relación entre el oxígeno y el aceite igual a 2,264 [kg O₂/kg aceite]

El caudal se obtiene:

$$Caudal = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

Siendo:

- $Caudal$: Caudal volumétrico [m³/s]
- m : Caudal másico [kg/s]
- ρ : Densidad del fluido [m³/s]

El tiempo de residencia se obtiene así:

$$Tiempo = \frac{L}{v}$$

Siendo:

- $Tiempo$: Tiempo de residencia en un volumen de control [s]
- L : Longitud geométrica [m]
- v : Velocidad del fluido [m/s]

La velocidad se ha obtenido previamente de la siguiente forma:

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho * Area}$$

Siendo:

- v: Velocidad del fluido en el conducto [m/s]
- m: Caudal másico [kg/s]
- ρ : Densidad del fluido [m³/s]
- Area: Área paso del conducto [m²]

Según la **ecuación de la conservación de la cantidad de movimiento**, la diferencia de presión entre una celda y la siguiente es igual a la pérdida de carga que se produce en la primera:

$$P_{i+1} = P_i - \Delta P_i$$

Siendo:

- P_i : Presión a la entrada de la celda i [Pa]
- P_{i+1} : Presión a la salida de la celda i [Pa]
- ΔP_i : Pérdida de carga producida en la celda i [Pa]

Para modelar dicha pérdida de carga se ha aplicado la fórmula de Darcy-Weisbach:

$$\Delta P = \rho * f * \frac{L_{equivalente\ total}}{D} * \frac{v^2}{2}$$

Siendo:

- ΔP : Pérdida de carga [Pa]
- ρ : Densidad del fluido [m³/s]
- f: Factor de fricción [adim]
- $L_{equivalente\ total}$: Longitud equivalente total del volumen de control, suma de la geométrica y la equivalente de los codos [m]
- D: Diámetro del conducto [m]
- v: Velocidad del fluido [m/s]

El factor de fricción se ha calculado mediante de la fórmula de Colebrook-White aplicable en la zona de transición de flujo laminar a flujo turbulento y en flujo turbulento:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 * \log_{10} \left(\frac{\varepsilon}{3,7} + \frac{2,51}{Re * \sqrt{f}} \right)$$

Siendo:

- f : Factor de fricción [adim]
- ε : Rugosidad absoluta. Para el acero inoxidable corresponde a $0,025e-3$ [m]
- D : Diámetro del conducto [m]
- Re : Número de Reynolds [adim]

El número de Reynolds se ha calculado mediante la fórmula:

$$Re = \frac{\rho * v * D}{\mu}$$

Siendo:

- ρ : Densidad del fluido [m^3/s]
- v : Velocidad del fluido [m/s]
- D : Diámetro del conducto [m]
- μ : Viscosidad dinámica del fluido [$Pa*s$]

La **ecuación del balance de energía** en cada volumen de control:

$$\begin{aligned} \sum_j^n (m_{j,i} * (h_j(T_i, P_i) - h_j(T_{ref}, P_{ref})) + \dot{Q}_{generada} \\ = \sum_j^n (m_{j,i+1} * (h_j(T_{i+1}, P_{i+1}) - h_j(T_{ref}, P_{ref})) + \dot{Q}_{loss} \end{aligned}$$

Siendo:

- $m_{j,i}$: Caudal másico de la especie j en la entrada de la celda i [kg/s]
- $h_j(T_i, P_i)$: Entalpía de la especie j con las condiciones de entrada de la celda i [J/kg]
- $m_{j,i+1}$: Caudal másico de la especie j a la salida de la celda i /entrada de la celda $i+1$ [kg/s]
- $h_j(T_{i+1}, P_{i+1})$: Entalpía de la especie j con las condiciones de salida de la celda i /entrada de la celda $i+1$ [J/kg]
- T_{ref} : Temperatura de referencia igual a 298 K
- P_{ref} : Presión de referencia igual a 1 bar
- $Q_{generada}$: Calor generado por la oxidación del aceite de corte en dicha celda [W]
- Q_{loss} : Pérdidas de calor en la celda [W]

El calor generado se calcula de la siguiente manera:

$$\dot{Q}_{generado} = PC * DELTA_{oil}$$

Siendo:

- PC: Poder calorífico del aceite que en este caso es 39,2 [MJ/kg]
- $DELTA_{oil}$: Desaparición de aceite [kg/s].

Para calcular las pérdidas de calor (Q_{loss}) en cada volumen de control se plantea la analogía eléctrica de resistencias desde el seno del fluido hasta el aire ambiente como se puede observar en la Figura 31.

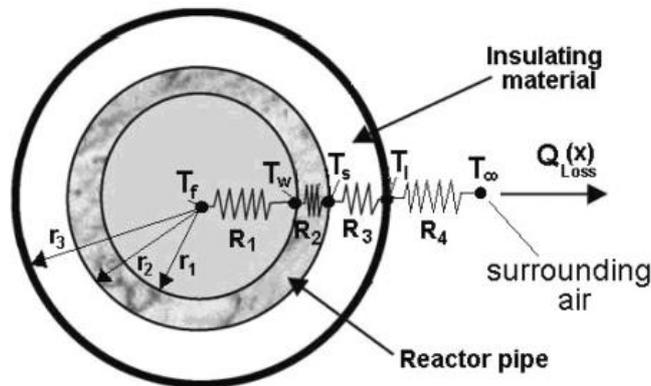


Figura 31. Analogía eléctrica de las resistencias térmicas del reactor [26]

Desde el interior al exterior se tiene la resistencia convectiva del fluido (R_1), la resistencia conductiva del tubo (R_2), la resistencia conductiva del aislante térmico (R_3) y la resistencia convectiva del aire ambiente (R_4). No se ha tenido en cuenta el intercambio de calor radiante debido a la baja temperatura de la capa externa del aislante.

A continuación se exponen asociados al cálculo de cada una de las resistencias térmicas:

- R_1 . Resistencia convectiva del fluido

$$R_1 = \frac{1}{h_{fluido} * \pi * D1 * L}$$

Siendo:

- R_1 : Resistencia convectiva del fluido [K/W]
- h_{fluido} : Coeficiente de película del fluido [W/m^2K]
- $D1$: Diámetro interior del conducto [m]
- L : Longitud geométrica [m]

Dado que el número de Reynolds es superior a 3000 (alrededor de 30000, régimen turbulento completamente desarrollado) y el Prandtl se encuentra en el rango de entre 0,5 y 2000 se a utilizado la correlación de

Gnielinski para calcular el coeficiente de película del fluido:

$$h_{fluido} = \frac{(f/8) * (Re - 1000) * Pr}{1 + 12,7 * (f/8)^{\frac{1}{2}} * (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} * \frac{k}{D1}$$

Siendo:

- h_{fluido} : Coeficiente de película del fluido [W/m²K]
- f : Factor de fricción [adim]
- Re: Número de Reynolds [adim]
- Pr: Número de Prandtl [adim]
- k: Conductividad térmica del fluido [W/mK]
- D1: Diámetro interior del conducto [m]

El número de Prandtl:

$$Pr = \frac{Cp * \mu}{k}$$

Siendo:

- Pr: Número de Prandtl [adim]
- Cp: Calor específico del fluido [J/kgK]
- μ : Viscosidad dinámica del fluido [Pa*s]
- k: Conductividad térmica del fluido [W/mK]

- R2. Resistencia conductiva del tubo

El material del que está hecho el tubo es acero inoxidable (AISI 316 L) con diámetros interior y exterior de 12,32 mm y 19,05 mm respectivamente. Su conductividad está disponible en la biblioteca de EES, así que se ha calculado en función de la temperatura media entre la cara interior y la exterior de la tubería (T_w y T_s en la Figura 31).

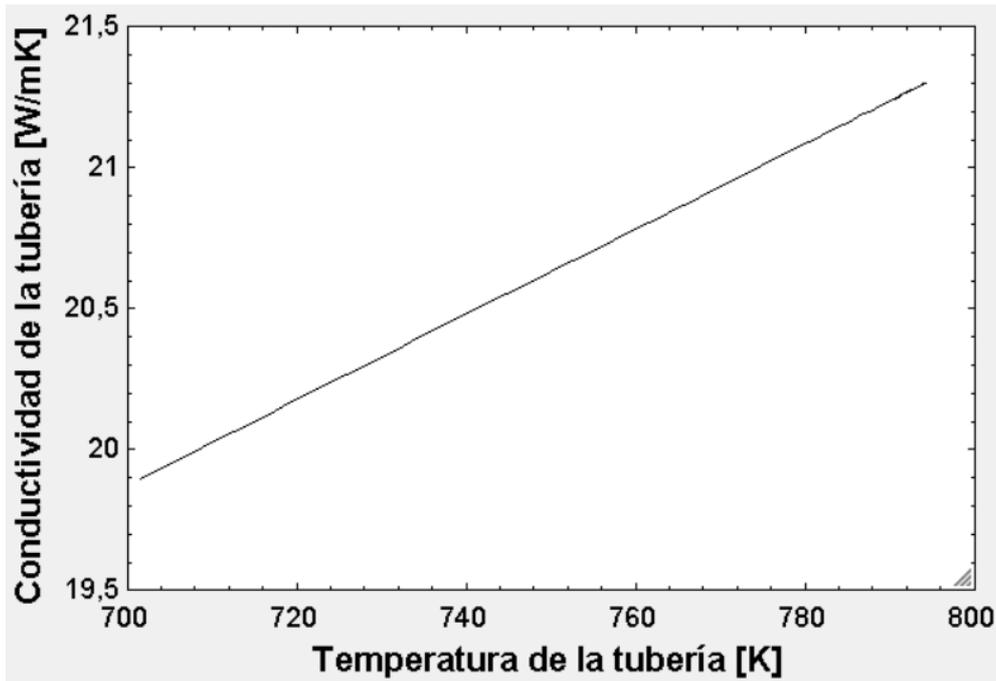


Figura 32. Conductividad de la tubería en función de la temperatura

Esta conductividad tiene un valor aproximado de 20-21 W/mK para el rango de temperaturas del reactor, tal y como se puede apreciar en la Figura 32, por lo que esta resistencia es muy pequeña y tampoco influye en el problema de la transmisión de calor.

$$R2 = \frac{\ln\left(\frac{D2}{D1}\right)}{2\pi * k_{Aisi} * L}$$

Siendo:

- R2: Resistencia conductiva del tubo [K/W]
 - D1: Diámetro interior del conducto [m]
 - D2: Diámetro exterior del conducto [m]
 - k_{Aisi} : Conductividad térmica del tubo [W/mk]
 - L: Longitud geométrica [m]
- R3. Resistencia conductiva del aislante térmico

El reactor está cubierto por una capa de 15 cm de aislante formado por un 43-47% de Al_2O_3 y 53-57% de SiO_2 . En la planta piloto considerada como referencia para el desarrollo de este trabajo, esta capa tenía un menor espesor, pero se decidió aumentar debido a las altas pérdidas de calor que se estaban produciendo que disminuían mucho la temperatura de salida del reactor, impidiendo así su posterior aprovechamiento. La conductividad se calculó usando la temperatura media entre las caras interior y exterior del aislamiento (T_s y T_l en la Figura 31) utilizando el siguiente polinomio de ajuste [36]:

$$k_{insulate} = 9 * 10^{-12} * T^3 + 6 * 10^{-8} * T^2 + 4 * 10^{-5} * T + 0,0674$$

Siendo:

- $k_{insulate}$: Conductividad del aislante [W/mK]
- T : Temperatura media entre las caras interior y exterior del aislante [K]

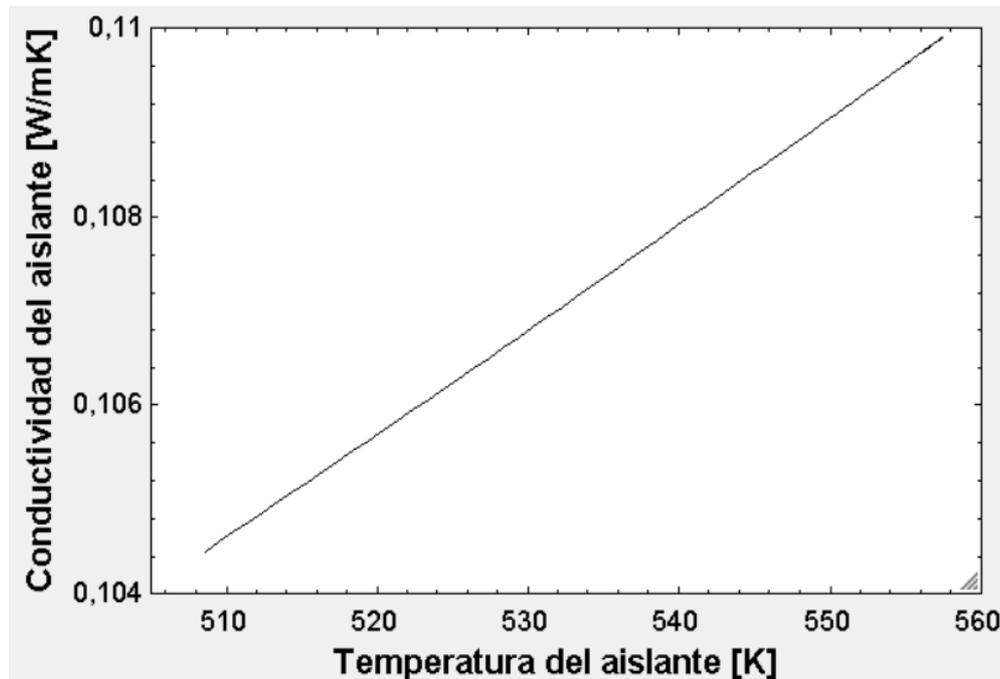


Figura 33. Conductividad del aislante en función de la temperatura

El valor medio de esta conductividad se encuentra entre 0,10-0,11 W/mK para el rango de temperaturas del reactor tal y como se puede apreciar en la Figura 33. Esta resistencia varía su valor entre 19-21 K/W, siendo la resistencia controlante del problema.

$$R3 = \frac{\ln\left(\frac{D3}{D2}\right)}{2\pi * k_{insulate} * L}$$

Siendo:

- $R3$: Resistencia conductiva del aislante [K/W]
- $D2$: Diámetro exterior del conducto [m]
- $D3$: Diámetro exterior del aislante [m]
- $k_{insulate}$: Conductividad térmica del aislante [W/mk]
- L : Longitud geométrica [m]

- $R4$. Resistencia convectiva del aire ambiente

$$R4 = \frac{1}{h_{aire} * \pi * D3 * L}$$

Siendo:

- R4: Resistencia convectiva del aire ambiente [K/W]
- h_{aire} : Coeficiente de película del aire ambiente [W/m²K]
- D3: Diámetro exterior del aislante [m]
- L: Longitud geométrica [m]

Se ha supuesto convección libre (ausencia de viento) en el aire exterior al reactor, por lo que se ha tomado un coeficiente de película de 5 W/m²K para realizar los cálculos. La resistencia obtenida es de 0,96 K/W, por lo que aunque tiene una influencia mayor que R1 y R2, sigue siendo bastante menor que R3.

Una vez calculadas todas las resistencias se puede obtener las pérdidas de calor mediante la siguiente expresión:

$$\dot{Q}_{\text{loss}} = \frac{1}{R1 + R2 + R3 + R4} * (T_{\text{media},i} - T_{\text{aire}})$$

Siendo:

- Q_{loss} : Pérdidas de calor en la celda i [W]
- R: Resistencias térmicas [K/W]
- $T_{\text{media},i}$: Temperatura media de la celda i [K]
- T_{aire} : Temperatura del aire ambiente supuesta 298 [K]

Una vez que se han descrito las ecuaciones lo único que falta es definir los datos de partida al modelo para que empiece a calcular. Esto incluye:

- Nº de celdas: Número de volúmenes de control en los cuales se va a dividir el reactor. A mayor número de divisiones más cerca estarán los resultados de la realidad. Sin embargo EES tiene un número máximo de variables que puedes utilizar, así que hay que adoptar una decisión de compromiso entre precisión y tiempo de cálculo.
- Geometría: Diámetros del reactor.
- Conversión de materia orgánica: Se ha fijado el porcentaje de reducción que se deseaba y con ello se ha calculado la longitud del reactor necesaria para obtenerlo.
- Cinética química del fluido de trabajo: COD, poder calorífico, factor preexponencial de Arrhenius y energía de activación.
- Caudales iniciales de todas las sustancias.
- Temperatura a la entrada del reactor.
- Presión a la entrada del reactor.

4.3 Validación del modelo

Con el fin de tener unos órdenes de magnitud sobre los resultados que se debían obtener, se ha decidido realizar las simulaciones con condiciones de operación similares a las cuales trabaja la planta piloto, cuya

capacidad máxima es de 25 kg/h. Las condiciones de operación simuladas para realizar las validaciones se pueden observar en la Tabla 2. Condiciones de operación para la validación del modelo Tabla 2.

Condiciones iniciales	Valor
Temperatura a la entrada [°C]	430
Presión a la entrada [bar]	250
Caudal de agua [kg/h]	24,8
Caudal de aire [kg/h]	10,1
$\frac{\text{Caudal de aceite de corte}}{\text{Caudal de agua} + \text{Caudal de aire}}$ [%]	1,59
COD a la entrada [g O ² /L]	50,55

Tabla 2. Condiciones de operación para la validación del modelo

El primer objetivo de una planta de oxidación supercrítica es descomponer la materia orgánica que hay disuelta en el agua. En la Figura 34 se observa la evolución de como va disminuyendo el ritmo de descomposición de dicha materia orgánica. Esto es debido a que según la ecuación de la velocidad de reacción, a medida que disminuyen las concentraciones de aceite y oxígeno, va disminuyendo el ritmo de descomposición.

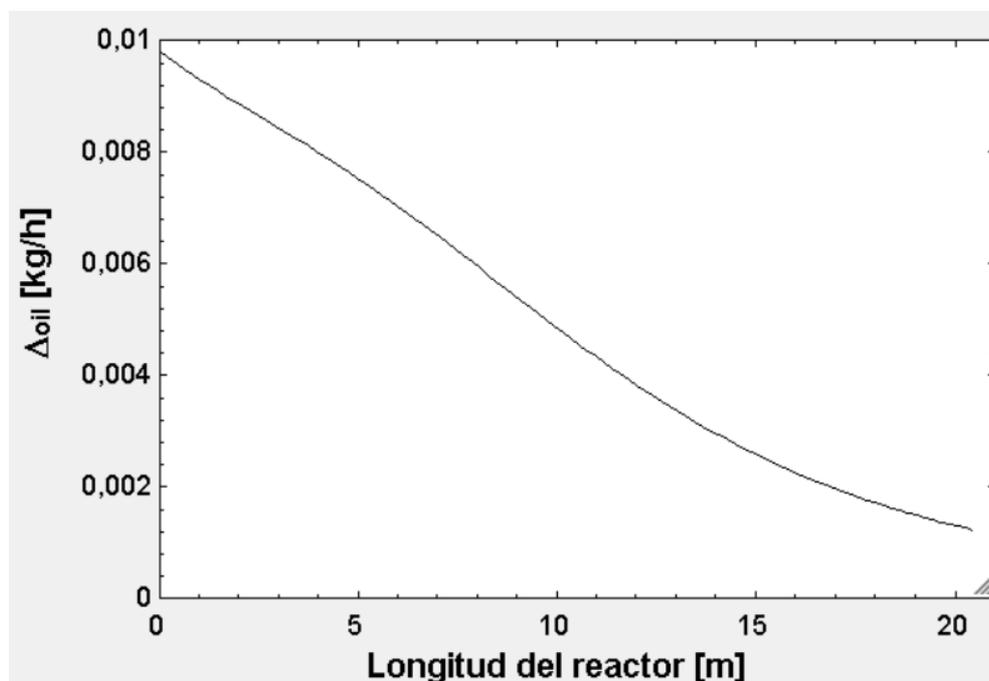


Figura 34. Evolución de la reducción de aceite a lo largo del reactor

La evolución de la reducción de la materia orgánica es acorde a lo que se observa en la Figura 35, donde se ha representado como evolucionan las fracciones másicas de las sustancias que componen la mezcla a lo largo del reactor. Se aprecia como inicialmente las fracciones másicas de oxígeno y aceite de corte disminuyen con rapidez y como dicha tendencia se va aplanando conforme se avanza por el reactor. Esto sucede por lo

comentado anteriormente de que la velocidad de la reacción es función de las concentraciones de oxígeno y aceite. La curva del dióxido de carbono muestra la misma tendencia pero a la inversa, ya que se esta sustancia está siendo generada. La fracción másica de agua no tiene tanto interés al suponer inicialmente el 69% de la mezcla e ir subiendo conforme se descompone el aceite, y la fracción másica del nitrógeno no se representa ya que al ser un inerte no varía a lo largo del reactor. Estas curvas de las fracciones másicas tienen el perfil de lo que se esperaba para su evolución, sin embargo comparadas con la de la planta piloto que se estaba reproduciendo, se necesita el doble de metros de reactor para alcanzar los mismos niveles de reducción del COD [26].

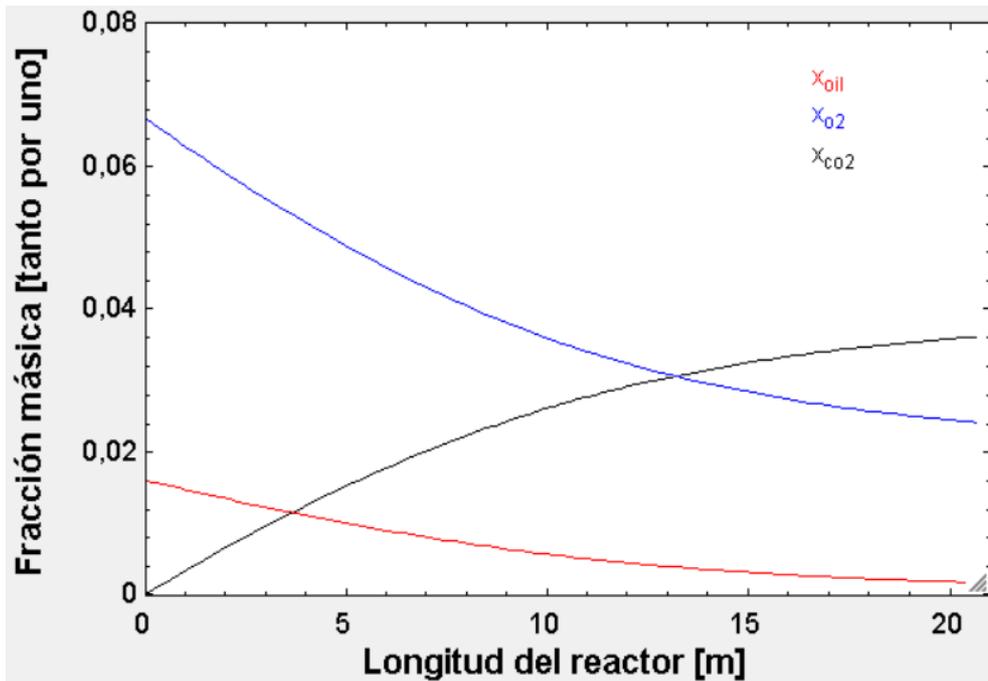


Figura 35. Evolución de la fracción másica de las especies a lo largo del reactor

En un principio se intentaron alcanzar reducciones del COD superiores al 95%, pero debido a la tendencia asintótica para alcanzar conversiones tan altas se requerían longitudes del reactor superiores a los 30 metros, lo que no solo supondría un aumento del gasto en el equipo sino que hace aumentar drásticamente las pérdidas de calor. Por estos motivos se decidió fijar el objetivo de conversión del COD en 90%, obteniéndose como resultado un reactor tubular de 20,67 metros. Dependiendo de qué requerimientos de conversión se tengan se puede priorizar más dicho aspecto o el aprovechamiento energético. Otra posibilidad a estudiar sería recircular una fracción del efluente a la entrada. De esta forma se aumentaría el porcentaje de conversión de la materia orgánica sin disminuir la temperatura a la salida.

Cabe destacar que el tiempo de residencia para obtener dicha conversión es de 24,42 segundos, lo que supone una de las mayores ventajas que la OSC puede tener a la hora de escalarse a nivel comercial.

En la Figura 36 se puede observar el perfil de temperaturas que sigue el fluido dentro del reactor. La temperatura máxima que se alcanza no llega a los 530 °C, lo cual no es suficiente para permitir la formación de NOx térmicos y está dentro del rango de seguridad que permiten los materiales del reactor.

En concordancia con dicho perfil de temperaturas se encuentra la curva de la capacidad calorífica específica del fluido dentro del reactor, que se puede observar en la Figura 37. Como se puede apreciar, la capacidad calorífica específica del fluido tiene el perfil inverso al de la temperatura en el reactor. Esto es debido a que el fluido está formado en más de un 70% por agua, y la capacidad calorífica específica del agua disminuye con la temperatura.

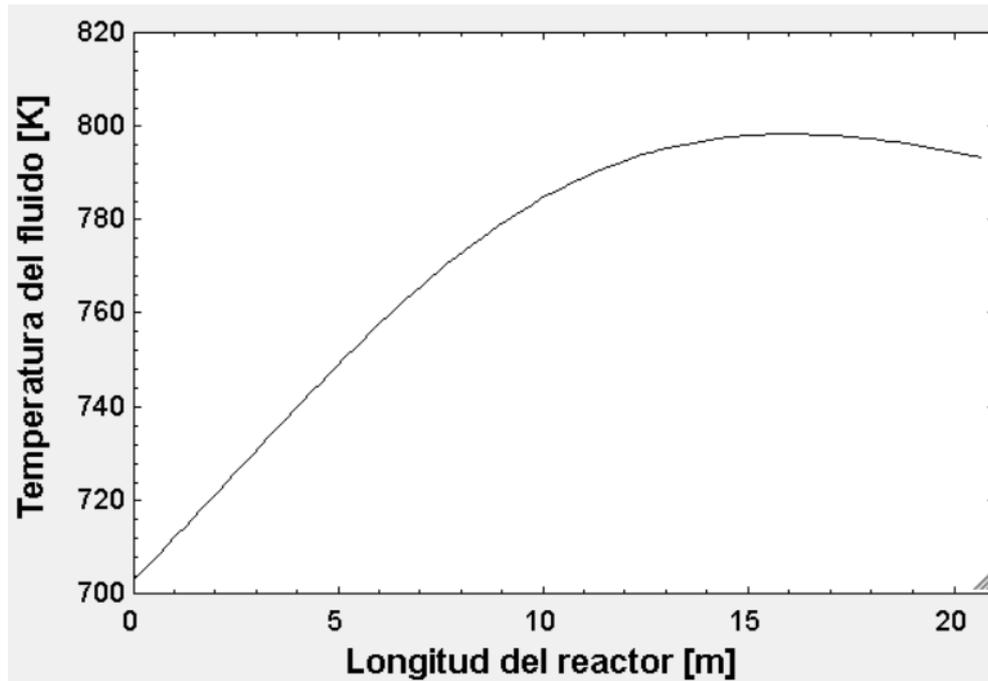


Figura 36. Evolución de la temperatura a lo largo del reactor

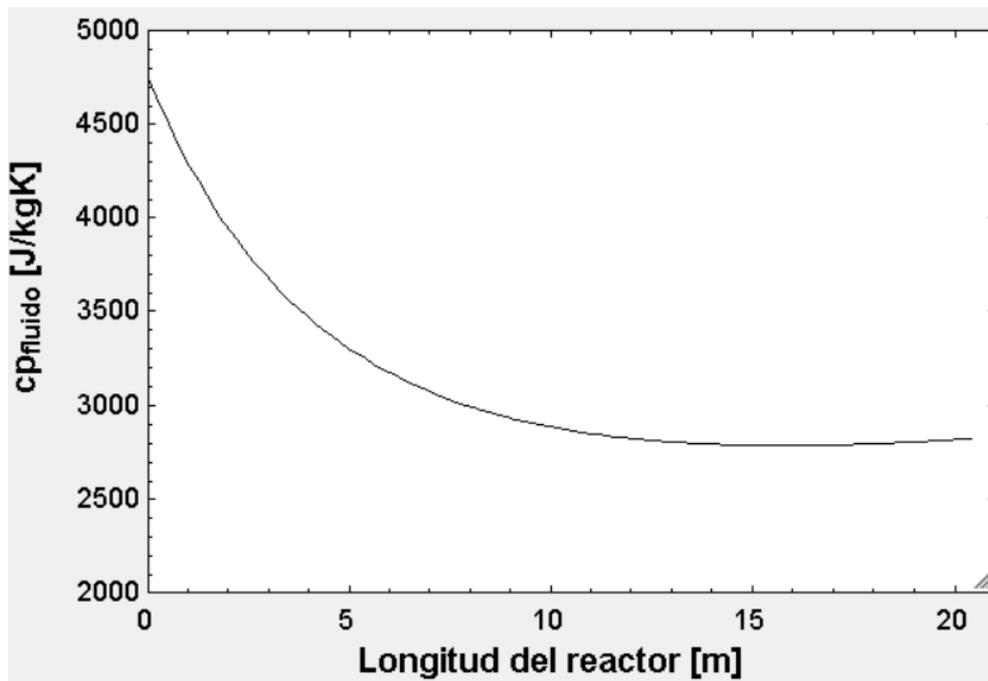


Figura 37. Evolución de la capacidad calorífica específica a lo largo del reactor

En la Figura 38 se muestra la evolución de la velocidad del fluido en el reactor. Tal y como se puede apreciar, tiene el mismo perfil que el de la temperatura, aumentando cuando lo hace ésta. Sin embargo este aumento de la velocidad no hace aumentar el número de Reynolds del fluido, tal y como se aprecia en la Figura 39, ya que aunque la velocidad aumente la densidad disminuye, y además la viscosidad también aumenta estando en el denominador, por lo que en global el número de Reynolds baja. A pesar de ello se observa que el número de Reynolds se encuentra por encima de los 30000 en todo el reactor, por lo que la suposición de considerar el flujo turbulento es correcta.

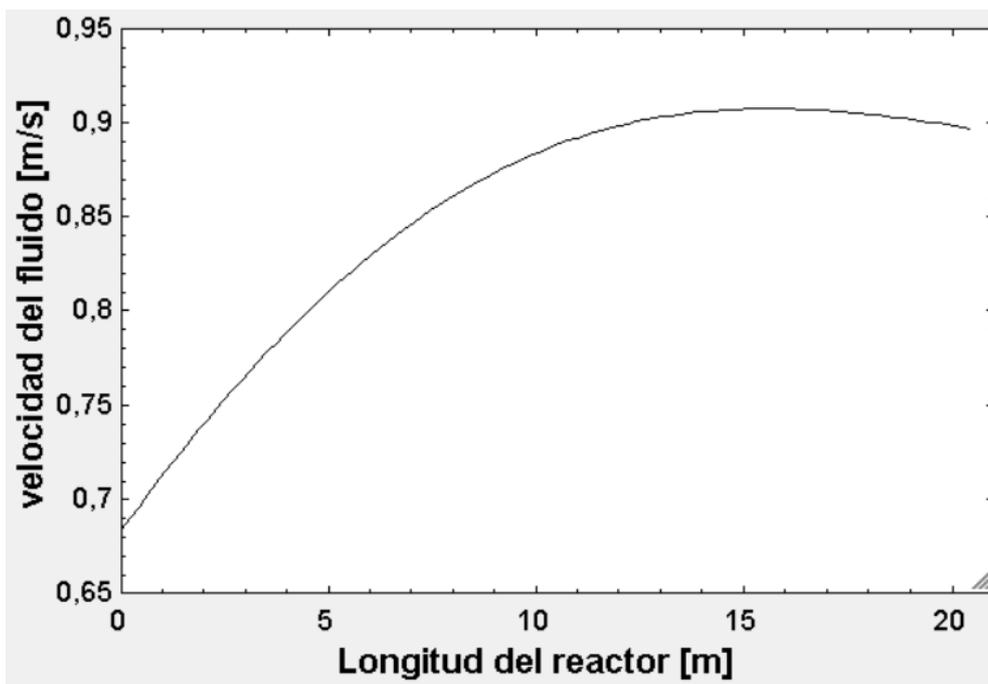


Figura 38. Evolución de la velocidad a lo largo del reactor

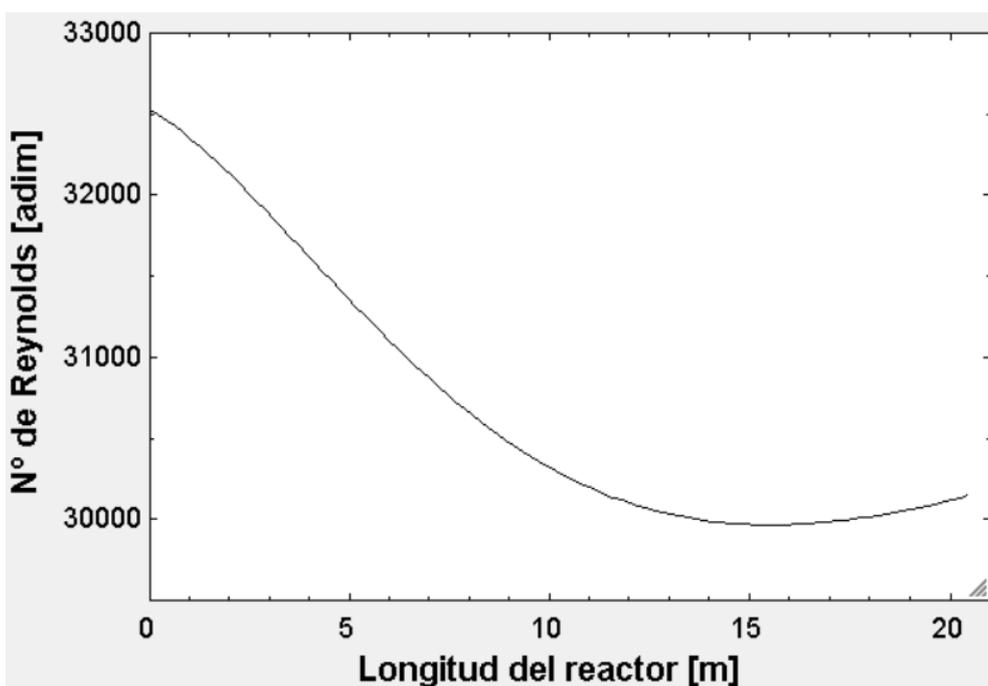


Figura 39. Evolución del número de Reynolds a lo largo del reactor

Esta disminución del número de Reynolds afecta directamente al coeficiente de película del fluido, tal y como se aprecia en la Figura 40. A pesar de esta disminución del coeficiente de película, la resistencia térmica sigue siendo muy pequeña en comparación con la resistencia térmica del aislante, por lo que este fenómeno tiene poco impacto en el mecanismo de la transferencia de calor.

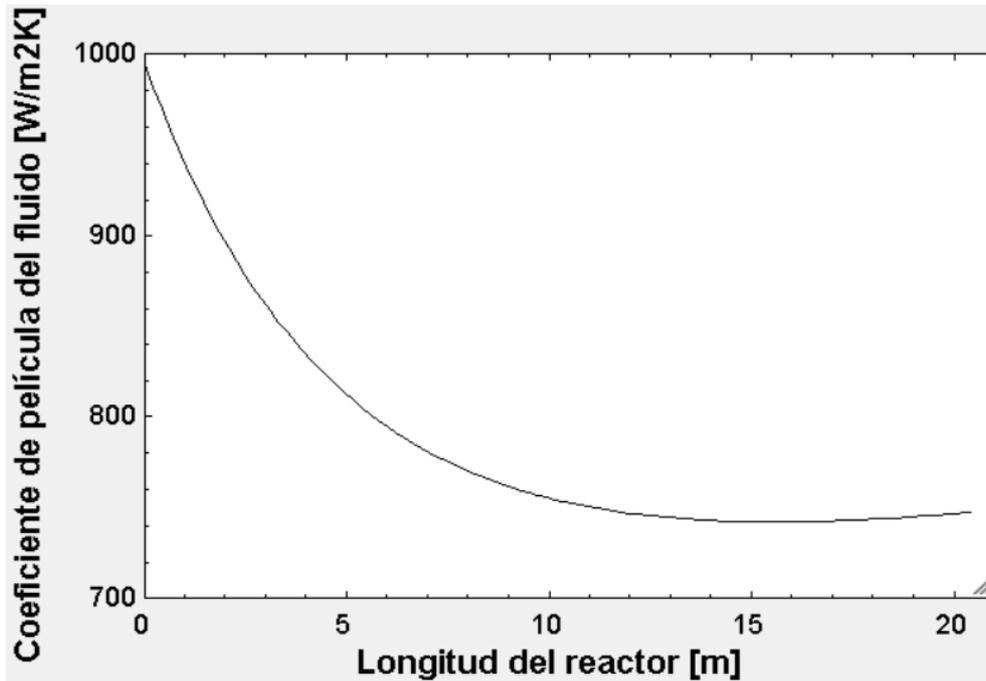


Figura 40. Evolución del coeficiente de película del fluido a lo largo del reactor

Viendo la tendencia que sigue la temperatura dentro del reactor se reafirma el uso de un modelo multizona, ya que la temperatura media entre la entrada y la salida del reactor no es representativa de la evolución del proceso global.

También se puede observar que la curva empieza a decaer a partir de los 16 metros del reactor. Este punto de inflexión coincide con el momento en que las pérdidas de calor superan al calor generado debido a la descomposición del aceite, tal y como se puede apreciar en la Figura 41.

Si se quisiera priorizar el aprovechamiento térmico del efluente del reactor, se podría fijar la longitud de este en esos 16 metros, justo antes de que la temperatura empiece a caer. Eso repercutiría negativamente en el porcentaje de eliminación del COD, que disminuiría a valores del 80%.

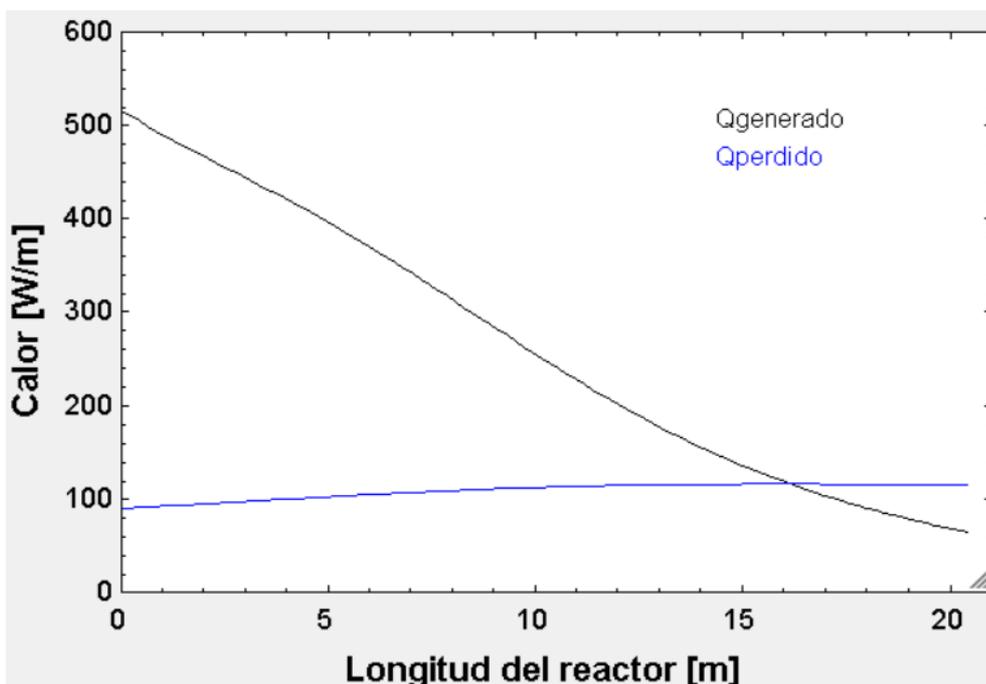


Figura 41. Evolución de los calores en el reactor

Debido a que se han necesitado el doble de metros de reactor para alcanzar las reducciones del COD deseadas, las pérdidas térmicas han acabado superando a las ganancias y la temperatura de salida del efluente no es la máxima que se podría haber alcanzado. Esto era algo que no se esperaba, y reduce las posibilidades de aprovechamiento de la energía térmica del efluente.

4.4 Régimen autotérmico de la planta

La viabilidad de OSC depende en gran medida de la posibilidad de aprovechar las altas temperaturas de la corriente de salida del reactor. En esta planta se tiene una corriente que hay que calentar hasta los 430 °C antes de entrar al reactor para asegurar que la reacción de oxidación supercrítica se produce, y otra corriente de 517 °C que se va a tener que enfriar con agua de torre antes de sacarla del sistema. La solución más sencilla es precalentar las corrientes de entrada al reactor de aire y agua con su propio efluente. En este estudio no se incluye el consumo de la bomba de agua ni del compresor de aire, solo de las potencias térmicas para el precalentamiento de reactivos.

Para ello se han utilizado dos intercambiadores de doble tubo a contracorriente. Ambos precalentadores están formados por dos tubos concéntricos de acero inoxidable y tienen las mismas dimensiones salvo la longitud. La corriente de salida del reactor circula por el tubo interior que tiene unos diámetros interior y exterior de 5,5 y 9,53 mm respectivamente. El fluido a precalentar circula por la corona exterior cuyas dimensiones son las mismas que las del tubo del reactor. Se han supuesto que ambos fluidos entran a sendos precalentadores a 30 °C y con una presión un poco superior (< 1 bar) a 250 bar, para superar la pérdida de carga de los intercambiadores y llegar a la entrada del reactor a 250 bar. Para el desarrollo de este modelo se ha asumido que las pérdidas de calor a través del tubo exterior son nulas, hipótesis habitual en el cálculo de intercambiadores de calor.

Los precalentadores se han modelado de forma similar al reactor, salvando que la reacción de OSC ya no se produce y la composición del fluido queda fijada a la resultante a la salida del reactor. En la Figura 42 se puede apreciar el esquema del modelo. Las propiedades de los fluidos tanto interior como exterior se han calculado a temperatura y presión media del fluido de control, el mismo procedimiento que se utilizó en el reactor.

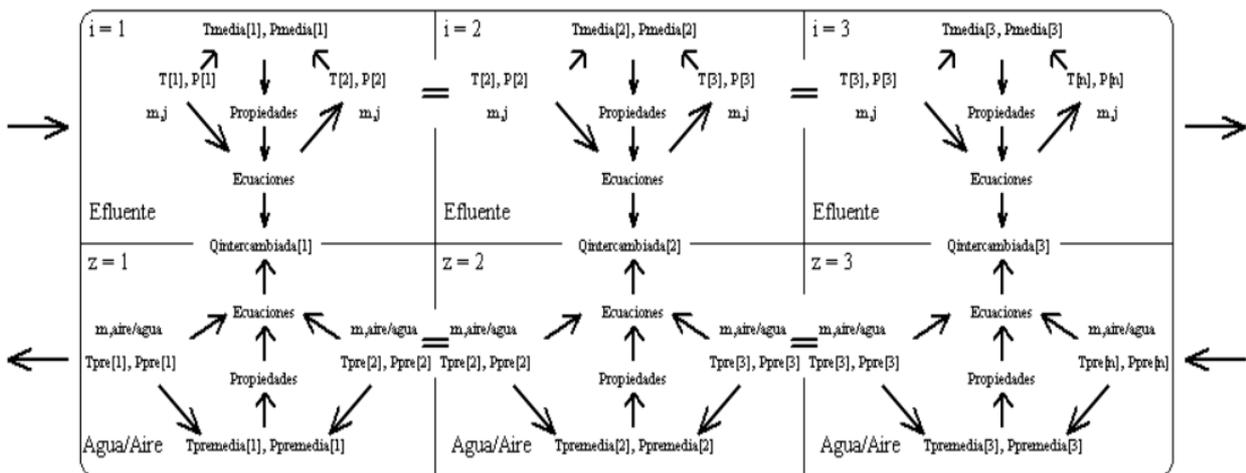


Figura 42. Esquema del modelo estacionario multizona de los precalentadores

Antes de decidir hacer un modelo estacionario multizona se estudió la posibilidad de utilizar un modelo más sencillo de caja negra. Esta opción se descartó por una serie de argumentos que se enumeran a continuación. Cabe decir que las tablas o gráficas que se muestran en la argumentación corresponden a la configuración inicial del modelo de los precalentadores.

- La primera razón por la que no se implementó el modelo de caja negra fue porque el agua antes del precalentador entra fría (se supone a 30 °C) y sale por encima de los 400 °C, ocasionando un gran aumento de la velocidad, tal y como se puede apreciar en la Figura 43 (al ser el intercambiador a contracorriente el agua entraría por la derecha de la Figura 42). Este cambio hace que dentro del intercambiador el agua pase de régimen laminar a régimen turbulento según su número de Reynolds que puede observarse en la Figura 44, lo cual condiciona fuertemente los mecanismos de transferencia de calor.

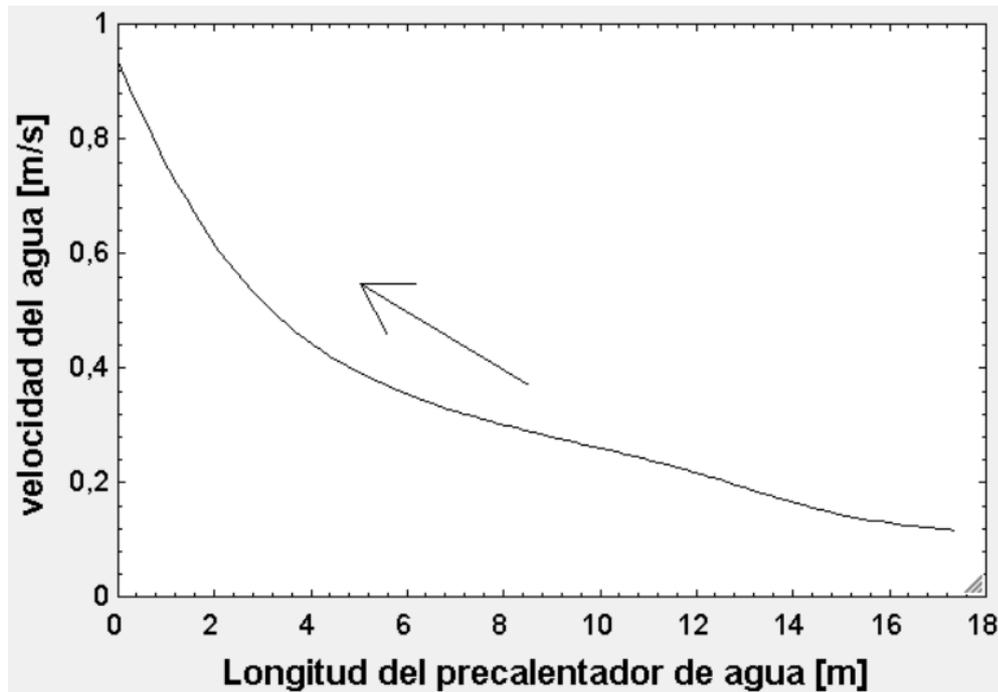


Figura 43. Evolución de la velocidad del agua a lo largo del precalentador

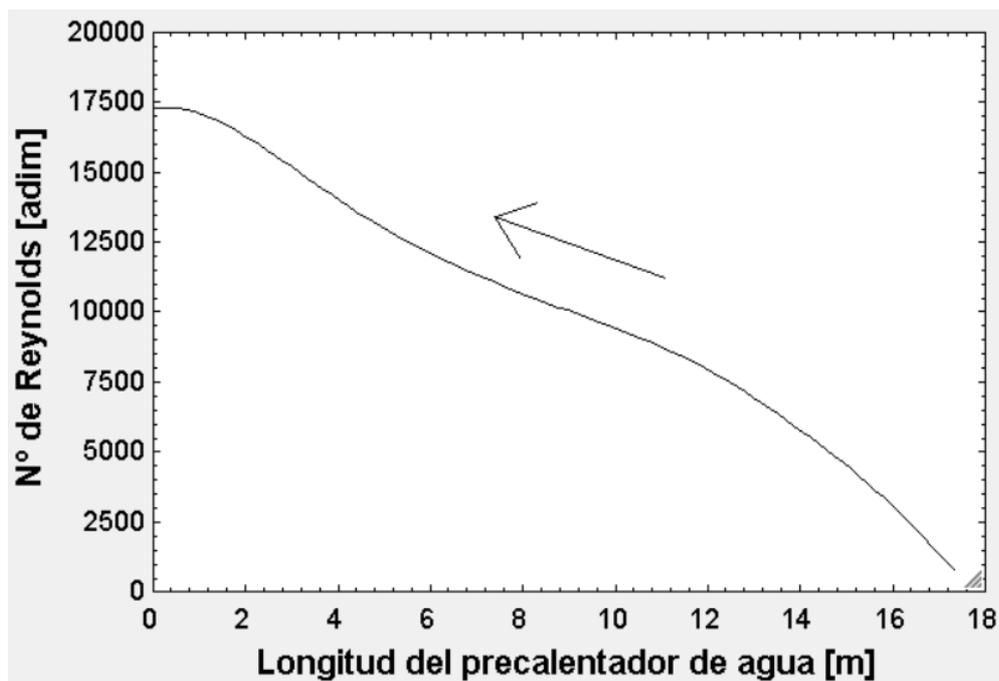


Figura 44. Evolución del número de Reynolds del agua a lo largo del precalentador

Por el lado del efluente la velocidad disminuye tal y como se observa en la Figura 45 debido al descenso de la temperatura, pero dado que el fluido ya se encontraba en régimen turbulento, este fenómeno no tiene un efecto tan importante como en el agua ya que el número de Reynolds siempre se encuentra por encima de las 3000 unidades, como se muestra en la Figura 46, y por lo tanto no se abandona el régimen turbulento.

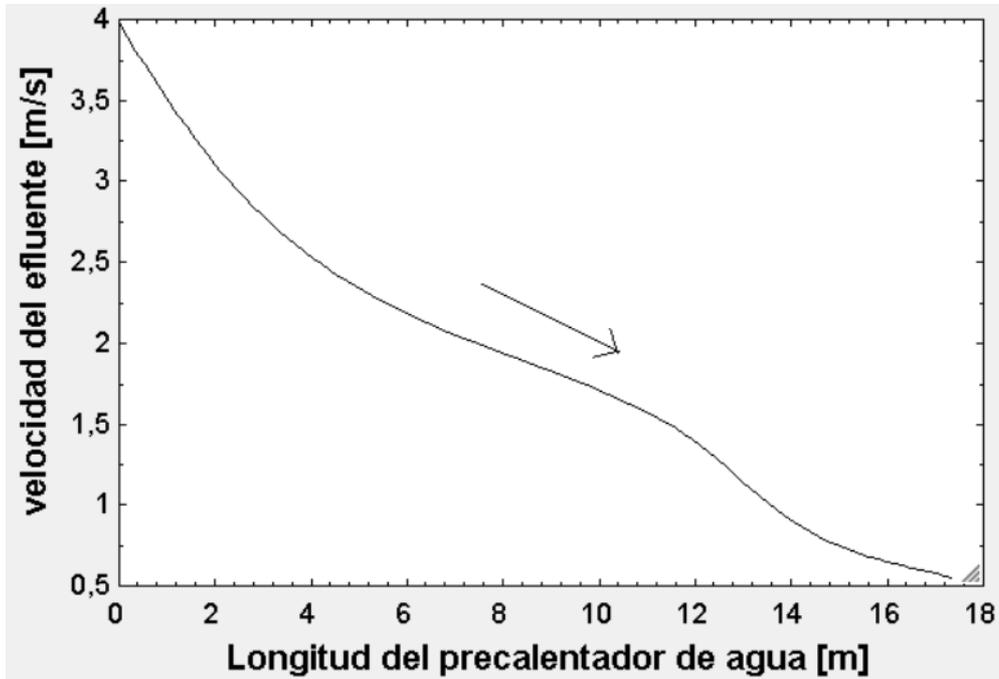


Figura 45. Evolución de la velocidad del efluente a lo largo del precalentador de agua

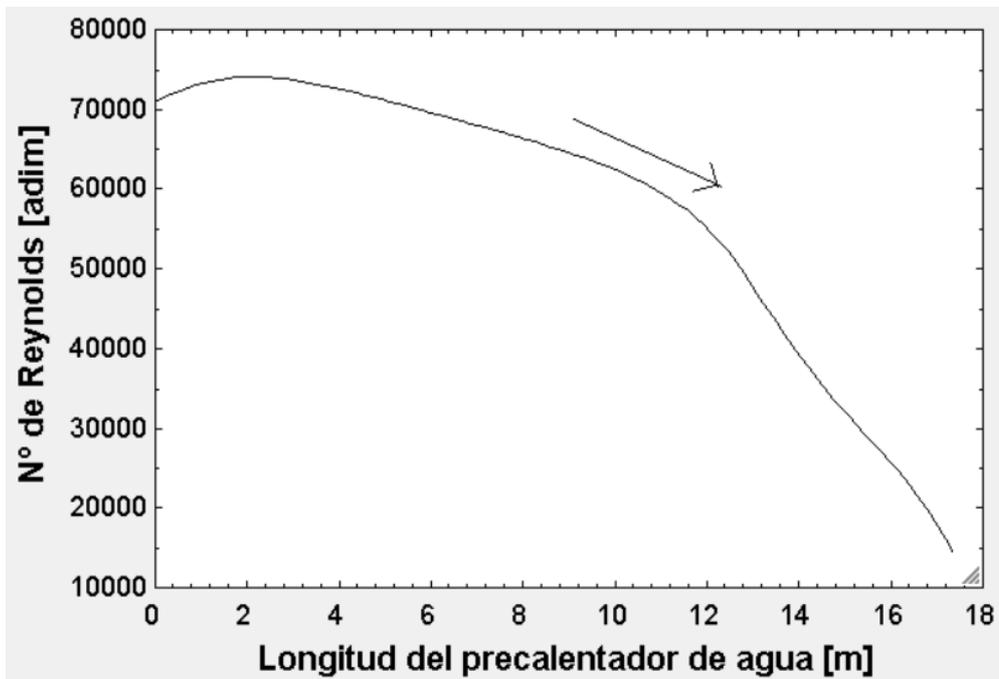


Figura 46. Evolución del número de Reynolds del efluente a lo largo del precalentador de agua

- El segundo motivo por el que se tomó la decisión de usar un modelo estacionario multizona es que el agua cambia de estado dentro del intercambiador, pasando de líquido a supercrítico, viéndose afectada entre otras propiedades su capacidad calorífica específica, que aumenta de forma abrupta cuando se acerca a la región supercrítica, lo que hace que se dispare el coeficiente de película convectivo. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 47, pasando el agua de estado líquido a supercrítico a la altura de 11,5 metros del precalentador. También se aprecia como al pasar la zona de cambio de estado la capacidad calorífica específica se vuelve a estabilizar en valores un poco mayores que los que tenía en estado líquido.

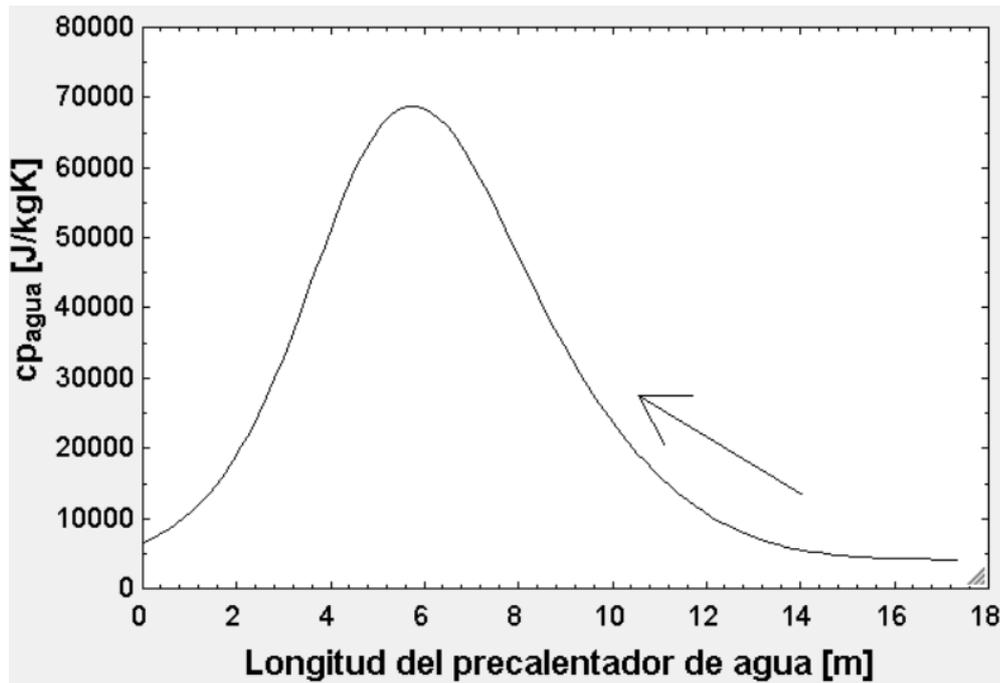


Figura 47. Evolución del C_p del agua a lo largo del precalentador

Debido a toda la energía térmica que le cede el efluente al agua, éste experimenta el cambio de estado inverso al del agua, pasando de supercrítico a líquido, sucediendo esto a los 13,5 metros de la entrada del precalentador. En la Figura 48 se puede apreciar que la capacidad calorífica específica del efluente tiene un comportamiento similar al del agua al estar compuesto en más de un 70% por ella. En la gráfica se puede apreciar como la capacidad calorífica específica aumenta drásticamente al empezar a acercarse al límite de la región supercrítica hasta que al pasar de estado supercrítico a líquido vuelve a estabilizarse en valores más comunes para un líquido.

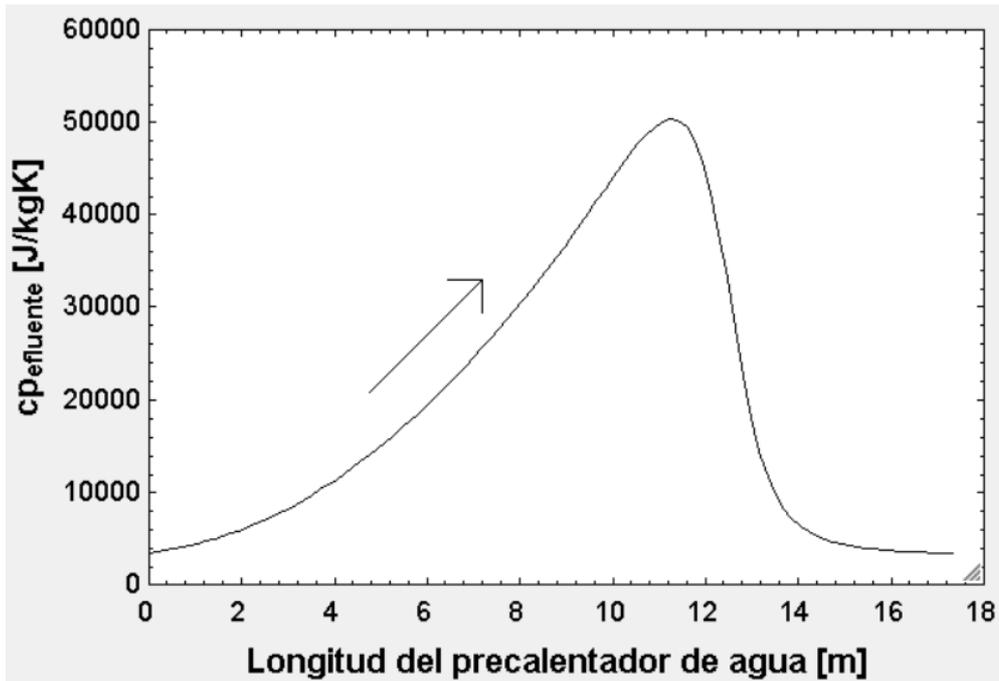


Figura 48. Evolución del Cp del efluente a lo largo precalentador de agua

En contraposición, en la Figura 49 se muestra la evolución de la capacidad calorífica específica del efluente en el precalentador de aire. Como se puede observar en el eje de ordenadas los cambios en el Cp son menos significativos que los que se daban en el precalentador de agua. Esta diferencia se da porque en el precalentador de aire se transfiere menos calor que en el intercambiador de agua, debido principalmente a la diferencia en las capacidades caloríficas específicas de ambos fluidos y a la diferencia de caudales, es decir, de las capacidades específicas o capacidades térmicas.

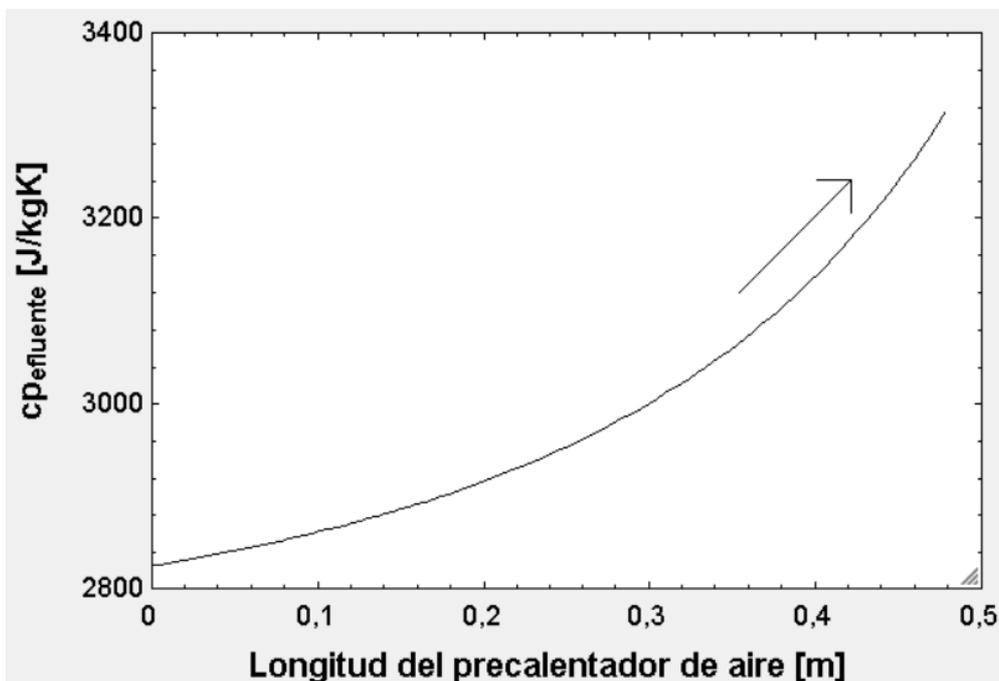


Figura 49. Evolución del Cp del efluente a lo largo del precalentador de aire

- El tercer argumento que ha utilizado para decidir hacer un modelo estacionario multizona ha sido la evolución de los saltos de temperatura dentro del intercambiador. Tal y como se ve en la Figura 63, los saltos de temperatura son muy variables a lo largo del precalentador. El agua entra por la derecha de la figura, y se aprecia que inicialmente los saltos de temperatura son muy altos. Esto es debido a que en la entrada el gradiente de temperaturas entre los dos fluidos es muy elevado ya que el agua entra a 30 °C y el efluente está por encima de los 100 °C. A los 16 metros existe una irregularidad en la curva. Esto es debido a que en ese punto el coeficiente de película del agua disminuye, tal y como se puede observar en la Figura 51. Este cambio en el coeficiente de película está provocado por el paso de régimen laminar a régimen turbulento pasando por la zona de transición. En la Figura 44 se puede apreciar que la irregularidad en la curva sucede en la zona donde el valor del número de Reynolds asciende de 2000 a 3000.

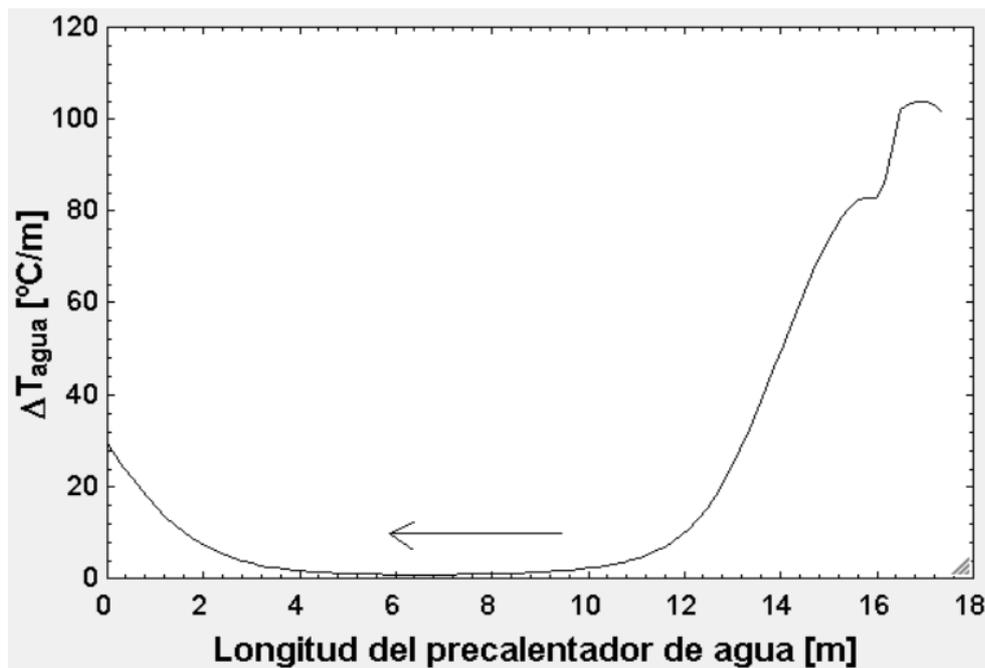


Figura 50. Evolución de los saltos de temperatura del agua a lo largo del precalentador

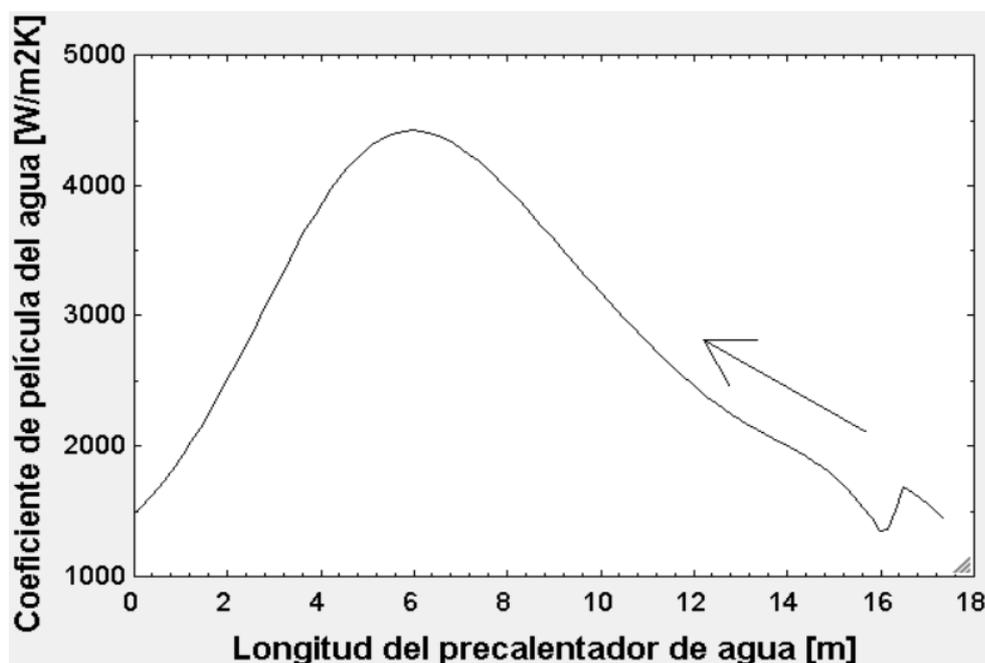


Figura 51. Evolución del coeficiente de película del agua a lo largo del precalentador

En la Figura 52 se muestra la evolución del coeficiente de película convectivo del efluente que tiene un perfil similar al que ha tenido el agua en la dirección contraria del intercambiador. En esta figura no se observa la irregularidad que se veía en el agua ya que el efluente nunca abandona el régimen turbulento, tal y como se mostraba en la Figura 46.

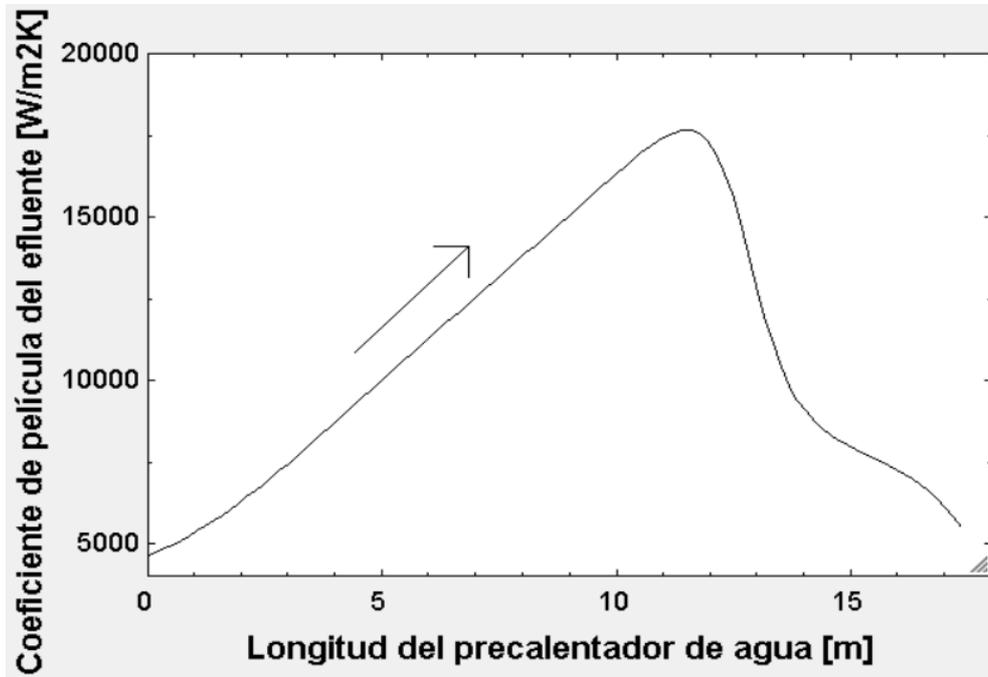


Figura 52. Evolución del coeficiente de película del efluente a lo largo del precalentador de agua

Por estas razones se decidió hacer un modelo multizona, evaluando las propiedades termodinámicas de los fluidos involucrados para cada presión y temperatura dentro de los precalentadores, de la misma forma que se hizo en el reactor.

A continuación se muestran las ecuaciones de gobierno que se han reformulado debido a las diferencias que existen entre el reactor y los precalentadores:

La ecuación de la **conservación de la masa**, aplicable tanto al fluido interno como al fluido externo:

$$\dot{m}_i = \dot{m}_{i+1}$$

Siendo:

- \dot{m}_i : Caudal másico a la entrada del volumen de control [kg/s].
- \dot{m}_{i+1} : Caudal másico a la salida del volumen de control [kg/s].

La primera diferencia entre el reactor y los precalentadores es que el fluido no varía su composición. Las fracciones másicas de las sustancias son constantes desde la salida del reactor, por lo que éstas se deben conservar.

$$\dot{m}_{i,j} = \dot{m}_{i+1,j}$$

Siendo:

- $m_{i,j}$: Caudal másico de la sustancia j a la entrada del volumen de control [kg/s].
- $m_{i+1,j}$: Caudal másico de la sustancia j a la salida del volumen de control [kg/s].

La ecuación de la **conservación de la cantidad de movimiento** sigue siendo la misma, pero la ΔP_i se ha calculado de manera diferente para el fluido que circula por el interior del conducto y para el fluido que transcurre por la corona.

$$P_{i+1} = P_i - \Delta P_i$$

Siendo:

- P_i : Presión a la entrada de la celda i [Pa]
- P_{i+1} : Presión a la salida de la celda i [Pa]
- ΔP_i : Pérdida de carga producida en la celda i [Pa]

Para el efluente, que es el fluido que transcurre por el interior del conducto, la pérdida de carga se ha calculado de la misma forma que se hacía en el reactor, aplicando la fórmula de Darcy-Weisbach:

$$\Delta P = \rho * f * \frac{L_{equivalente\ total}}{D} * \frac{v^2}{2}$$

Siendo:

- ΔP : Pérdida de carga [Pa]
- ρ : Densidad del fluido [m³/s]
- f : Factor de fricción [adim]
- $L_{equivalente\ total}$: Longitud equivalente total del volumen de control, suma de la geométrica y la equivalente de los codos [m]
- D : Diámetro del conducto [m]
- v : Velocidad del fluido [m/s]

El factor de fricción se ha calculado mediante de la fórmula de Colebrook-White aplicable en la zona de transición de flujo laminar a flujo turbulento y en flujo turbulento:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 * \log_{10} \left(\frac{\varepsilon}{3,7D} + \frac{2,51}{Re * \sqrt{f}} \right)$$

Siendo:

- f : Factor de fricción [adim]
- ε : Rugosidad absoluta. Para el acero inoxidable corresponde a 0,025e-3 [m]

- D: Diámetro del conducto [m]
- Re: Número de Reynolds [adim]

La velocidad se ha obtenido previamente de la siguiente forma:

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho * Area}$$

Siendo:

- v: Velocidad del fluido en el conducto [m/s]
- m: Caudal másico [kg/s]
- ρ : Densidad del fluido [m³/s]
- Area: Área paso del conducto [m²]

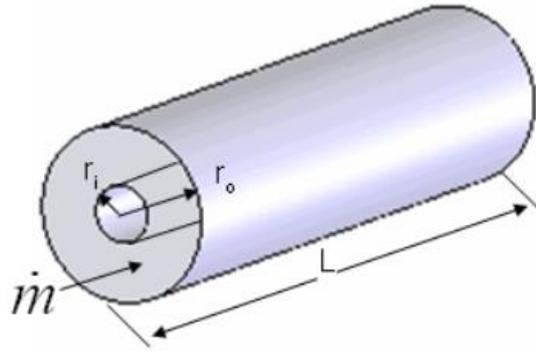
El número de Reynolds se ha calculado mediante la fórmula:

$$Re = \frac{\rho * v * D}{\mu}$$

Siendo:

- ρ : Densidad del fluido [m³/s]
- v: Velocidad del fluido [m/s]
- D: Diámetro del conducto [m]
- mu: Viscosidad dinámica del fluido [Pa*s]

Para el fluido que circula por el exterior del conducto se ha utilizado la función *AnnularFlow* de EES. Dicha función realiza la simplificación de que las pérdidas de calor del tubo exterior son cero, lo cual está en consonancia con el modelo. Además de eso, esta función requiere como datos (argumentos) el fluido que circula por la corona, la temperatura, la presión, el caudal másico, los radios interior y exterior del tubo anular, la longitud y la rugosidad relativa como se puede comprobar en la Figura 63. Además de para calcular la pérdida de carga, esta función se usará más adelante para calcular el coeficiente de película convectivo del la superficie interior de la corona exterior, entre otros.



Procedure AnnularFlow(Fluid\$, T, P, m_dot, r_i, r_o, L, RelRough: h_T, h_H, DELTAP, Nusselt_T, f, Re) returns the lower and upper bounds on the convection coefficient for flow in an annular duct. The outer wall of the annulus is assumed to be insulated so heat transfer occurs across the wall separating the annulus from the pipe. The area used for heat transfer should be the area of this wall. The procedure also returns the friction factor for these conditions.

Figura 53. Detalle de la función AnnularFlow de EES [37]

La ecuación del **balance de energía** también se ha visto modificada considerablemente debido a que ya no existen ni $Q_{generada}$ ni Q_{loss} , y se crea un nuevo término que será el $Q_{intercambiada}$. Q_{loss} no se considera porque es habitual en intercambiadores de calor despreciar las pérdidas de calor. Además, como ahora los caudales másicos son constantes, no es necesario añadir los términos de referencia al ser iguales a ambos lados de la ecuación:

Para el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_{j,i} * h_j(T_i, P_i)) = \sum_j^n (m_{j,i+1} * h_j(T_{i+1}, P_{i+1})) + \dot{Q}_{intercambiada}$$

Siendo:

- $m_{j,i}$: Caudal másico de la especie j en la entrada de la celda i [kg/s]
- $h_j(T_i, P_i)$: Entalpía de la especie j con las condiciones de entrada de la celda i [J/kg]
- m_{i+1} : Caudal másico a la salida de la celda i/entrada de la celda i+1 [kg/s]
- $h(T_{i+1}, P_{i+1})$: Entalpía con las condiciones de salida de la celda i/entrada de la celda i+1 [J/kg]
- $Q_{intercambiada}$: Calor cedido por el efluente en dicha celda igual al absorbido por el fluido a precalentar [W]

Para el lado del agua/aire:

$$m_i * h(T_{i+1}, P_{i+1}) + \dot{Q}_{intercambiada} = m_i * h(T_i, P_i)$$

Siendo:

- $Q_{intercambiada}$: Calor cedido por el efluente en dicha celda igual al absorbido por el fluido a precalentar [W]
- m_i : Caudal másico en la entrada de la celda i [kg/s]
- $h(T_i, P_i)$: Entalpía con las condiciones de entrada de la celda i [J/kg]

Para calcular el calor intercambiado en cada volumen de control se ha vuelto a recurrir al método de la analogía eléctrica desde el efluente que circula por el conducto interior, hasta el fluido a precalentar que circula por la corona exterior, tal y como se puede observar en la Figura 54.

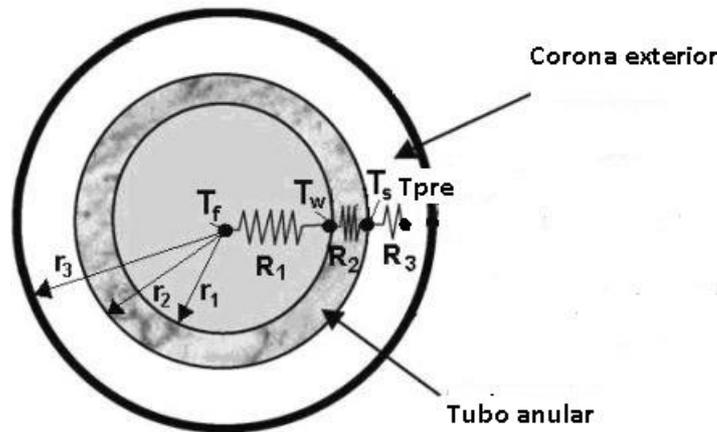


Figura 54. Analogía eléctrica de las resistencias térmicas de los precalentadores

Desde el interior al exterior se tiene la resistencia convectiva del efluente (R1), la resistencia conductiva del tubo (R2) y la resistencia convectiva del fluido a precalentar (R3).

A continuación se exponen asociados al cálculo de cada una de las resistencias térmicas:

- R1. Resistencia convectiva del fluido

$$R1 = \frac{1}{h_{efluente} * \pi * D1 * L}$$

Siendo:

- R1: Resistencia convectiva del efluente [K/W]
- h_{fluido} : Coeficiente de película del efluente [W/m^2K]
- D1: Diámetro interior del conducto [m]
- L: Longitud geométrica [m]

Dado que el fluido sigue encontrándose en régimen turbulento, se ha vuelto a emplear la correlación de Gnielinski para calcular el coeficiente de película convectivo:

$$h_{efluente} = \frac{(f/8) * (Re - 1000) * Pr}{1 + 12,7 * (f/8)^{\frac{1}{2}} * (Pr^{\frac{2}{3}} - 1)} * \frac{k}{D1}$$

Siendo:

- h_{fluido} : Coeficiente de película del efluente [W/m²K]
- f : Factor de fricción [adim]
- Re: Número de Reynolds [adim]
- Pr: Número de Prandtl [adim]
- k: Conductividad térmica del fluido [W/mK]
- D1: Diámetro interior del conducto [m]

El número de Prandtl:

$$Pr = \frac{Cp * \mu}{k}$$

Siendo:

- Pr: Número de Prandtl [adim]
- Cp: Calor específico del fluido [J/kgK]
- mu: Viscosidad dinámica del fluido [Pa*s]
- k: Conductividad térmica del fluido [W/mK]

- R2. Resistencia conductiva del tubo

El material del cual están hechos ambos intercambiadores es acero inoxidable (AISI 316 L) con diámetros interior y exterior de 5,50 mm y 9,53 mm respectivamente. Su conductividad está disponible en la biblioteca de EES, así que se ha calculado en función de la temperatura media entre la cara interior y la exterior (T_w y T_s en la Figura 54).

$$R2 = \frac{\ln\left(\frac{D2}{D1}\right)}{2\pi * k_{Aisi} * L}$$

Siendo:

- R2: Resistencia conductiva del tubo [K/W]
- D1: Diámetro interior del conducto [m]
- D2: Diámetro exterior del conducto [m]
- k_{Aisi} : Conductividad térmica del tubo [W/mk]
- L: Longitud geométrica [m]

- R3. Resistencia convectiva del fluido a precalentar

A diferencia del efluente, el fluido a precalentar pasa por distintos regímenes a lo largo del intercambiador. Esto es debido a que ambos se supone que entran a 30 °C y a 250 bar, con caudales de 24,8 kg/h y 11,1 kg/h para el caso del agua y del aire respectivamente. Bajo estas condiciones ambos fluidos tienen número de Reynolds por debajo de 2300, lo que significa que entran en régimen laminar. Sin embargo, el número de Reynolds estará por encima de dicha cifra, habiendo pasado así a régimen turbulento [26].

El coeficiente de película del fluido a precalentar se ha calculado con la función *AnnularFlow* de EES. Los detalles para aplicarla vienen en la Figura 53.

$$R3 = \frac{1}{h_{pre} * \pi * D3 * L}$$

Siendo:

- R3: Resistencia convectiva del fluido a precalentar [K/W]
- h_{pre} : Coeficiente de película del fluido a precalentar [W/m²K]
- D3: Diámetro exterior del intercambiador [m]
- L: Longitud geométrica [m]

Una vez calculadas todas las resistencias se puede obtener el calor intercambiado en cada volumen de control mediante la siguiente expresión:

$$\dot{Q}_{intercambiada} = \frac{1}{R1 + R2 + R3} * (T_{media,efluente} - T_{media,fluido})$$

Siendo:

- $\dot{Q}_{intercambiada}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el fluido a precalentar en cada volumen de control [W]
- R: Resistencias térmicas [K/W]
- $T_{media,efluente}$: Temperatura media del efluente en cada volumen de control [K]
- $T_{media, fluido}$: Temperatura media del fluido a precalentar en cada volumen de control [K]

4.4.1 Configuración inicial

A lo largo del proceso de simulación se han realizado diversas modificaciones en el modelo con el objetivo de mejorar su desempeño. El orden de los intercambiadores ha sido uno de dichos objetos de estudio con los cuales se ha experimentado. En un primer momento se modeló que el precalentador de aire fuera antes que el precalentador de agua. Esto se hizo debido a que si el de agua iba primero, la corriente del efluente salía del intercambiador con una temperatura por debajo de 430 °C, por lo que no se podía precalentar el aire hasta dicha cifra. Una solución a este problema consistía en posicionar el precalentador de aire antes que el de agua, porque la corriente del efluente tenía suficiente entalpía como para calentar el aire a 430 °C y salir del intercambiador con un margen por encima de dicha cifra para precalentar también el agua hasta 430 °C.

La temperatura a la cual se supone que entra el aire al precalentador es 30 °C. El aire se ha comprimido a una

presión prácticamente igual a 250 bares, ya que la pérdida de carga que va a experimentar en el intercambiador es mínima debido a que tiene una longitud menor a 0,5 metros y además se trata de un gas. En la Figura 55 se observa la variación de las temperaturas tanto del efluente como del aire a lo largo del precalentador. Tal y como se aprecia en la imagen, el aire alcanza la temperatura de consigna en menos de medio metro de intercambiador. Se observa también que mientras el efluente ha perdido menos de 60 °C, el aire ha ganado 400 °C. Esto es causa tanto de la diferencia de capacidad térmica entre ambas corrientes, ya que tanto el C_p del aire es menor que el C_p ponderado del efluente por las sustancias que lo conforman como que el caudal másico de efluente es tres veces mayor que el de aire.

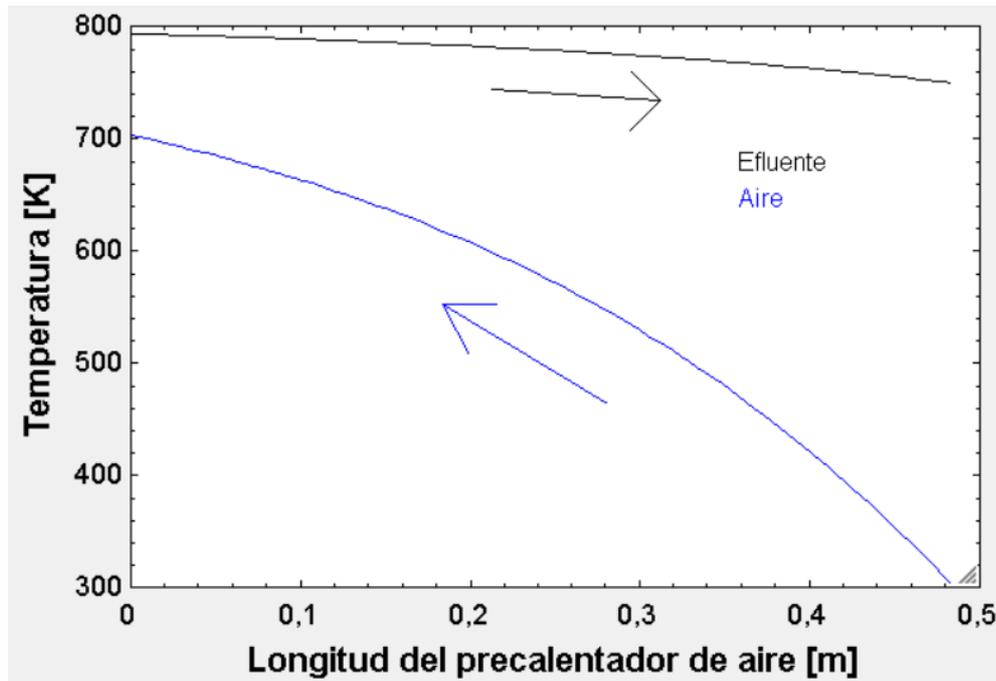


Figura 55. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de aire para la configuración inicial

En la Figura 56 se ve representada como evoluciona el calor transferido a lo largo del precalentador de aire. Tal y como se observa, dicho calor transferido es considerablemente mayor en la zona de la entrada del aire al precalentador. Esto es debido a que en esa zona la diferencia de temperaturas es más grande como se apreciaba en la Figura 55. Esa no es la única causa, ya que el coeficiente convectivo del aire también disminuye al subir la temperatura hasta que estabiliza alrededor de los 30 cm del precalentador, tal y como se aprecia en la Figura 57. El coeficiente convectivo del efluente no se muestra porque su variación es muy pequeña debido a que la pérdida de temperatura no es tan grande como por ejemplo lo es en el precalentador de agua.

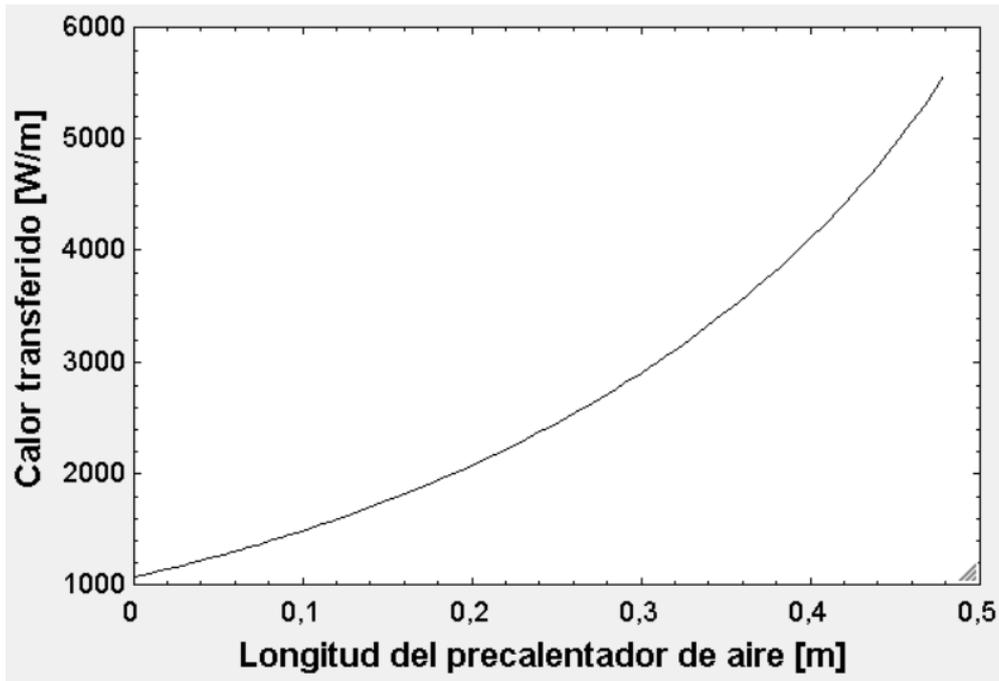


Figura 56. Evolución del calor transferido en el precalentador de aire para la configuración inicial

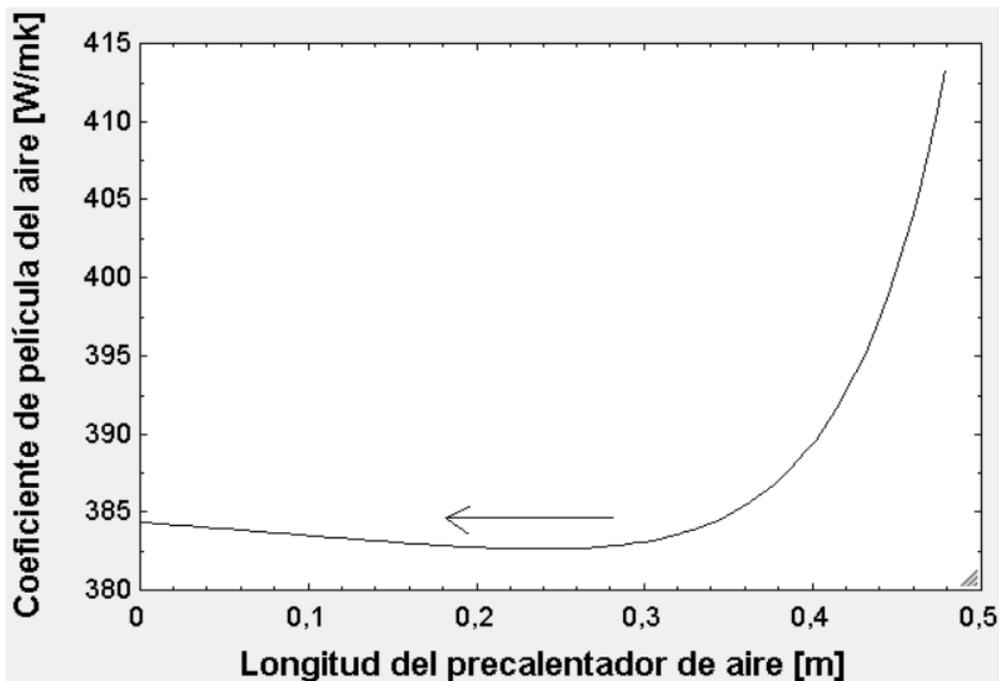


Figura 57. Evolución del coeficiente convectivo del aire dentro precalentador para la configuración inicial

Dada esta configuración, la longitud del precalentador de aire es de 0,48 metros y el calor transferido en dicho intercambiador asciende hasta los 1,29 kW. Esto se puede observar en la Figura 58, que muestra como aumenta el calor transferido total a lo largo del intercambiador tomando como entrada el lado del effluente. Se puede observar que la pendiente de dicha curva va aumentando, esto es debido a que como se observaba en la Figura 56, el calor transferido por metro de reactor también va aumentando hacia el final del intercambiador debido al mayor salto de temperatura tal y como se aprecia en la Figura 55.

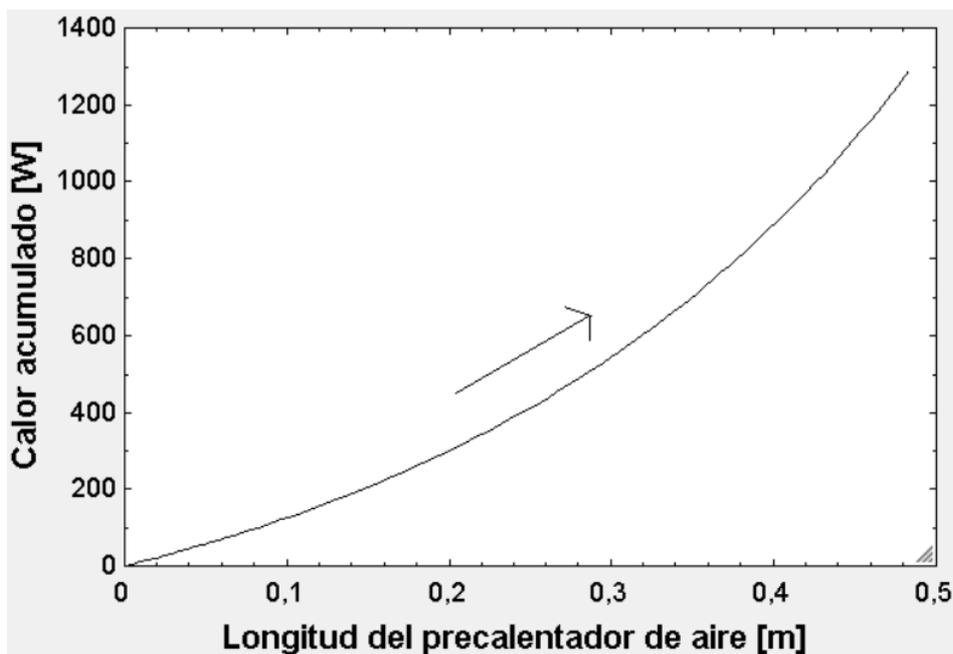


Figura 58. Calor acumulado en el precalentador de aire para la configuración inicial

El precalentador de agua se encuentra inmediatamente después del precalentador de aire. En la Figura 59 se observa la evolución de las temperaturas de los fluidos implicados. Esta vez el efluente sí disminuye su temperatura notablemente. Esto es debido a que en este caso el caudal del efluente supone alrededor del 140% del caudal de agua, no como en el caso del aire que suponía más del 340%. Además, al estar formado el efluente por más de un 70% de agua, ambas capacidades térmicas son muy parejas. Se aprecia como el agua al principio sube rápidamente de temperatura (el agua entra por el extremo derecho de la gráfica al ser el intercambiador a contracorriente) hasta llegar a la zona de cambio de estado. En esta zona además el calor transferido disminuye debido a la cercanía de las temperaturas de ambos fluidos, como se puede observar en la Figura 60. De la misma forma que pasaba en el precalentador de aire, el coeficiente de película del agua también es responsable del perfil del calor transferido en el intercambiador. La evolución de dicho parámetro se muestra en la Figura 51, y su variabilidad fue una de las razones por las cuales se decidió a usar un modelo estacionario multizona en vez de uno de caja negra.

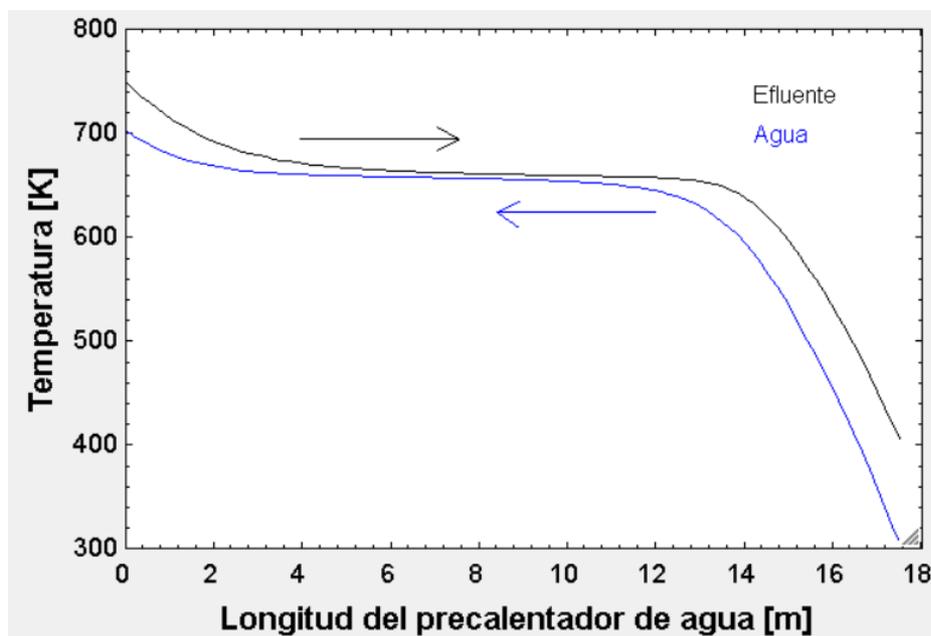


Figura 59. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de agua para la configuración inicial

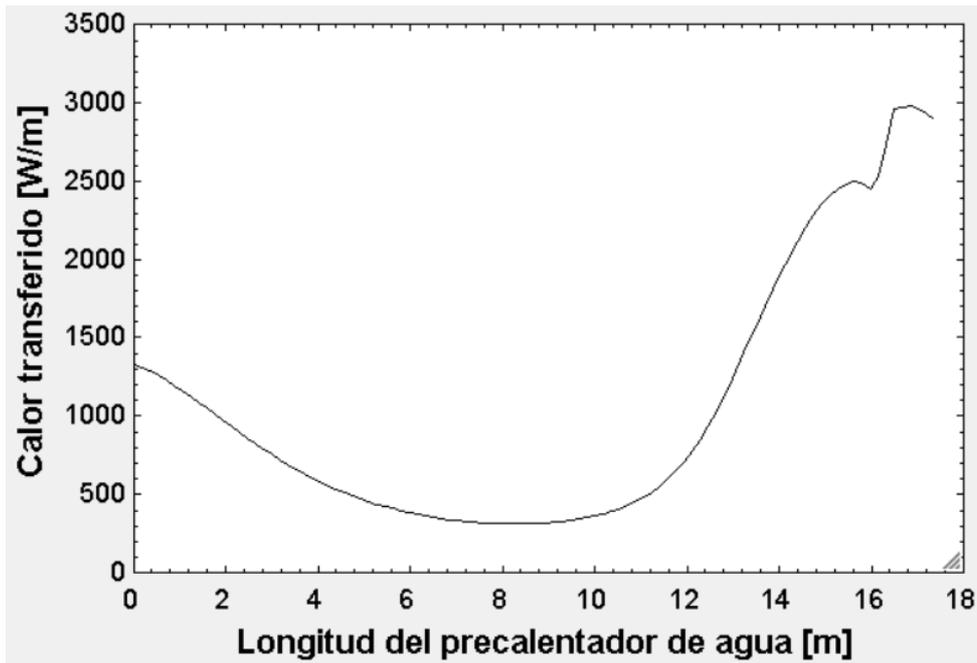


Figura 60. Evolución del calor transferido en el precalentador de agua

Dada esta configuración, la longitud del precalentador de agua es de 17,55 metros y el calor transferido en dicho intercambiador asciende hasta los 18,53 kW. Esto se puede observar en la Figura 61, que muestra como aumenta el calor transferido total a lo largo del intercambiador tomando como entrada el lado del efluente. A diferencia de lo que ocurría en el precalentador de aire, en este caso la pendiente del calor acumulado no es siempre creciente. Esto es debido a que en este precalentador el calor transferido fluctúa debido mayoritariamente al cambio de estado que sufren tanto el agua como el efluente dentro del intercambiador. Por este motivo la curva se aplana en la parte media del precalentador, de acuerdo a la evolución que se tenía de las temperaturas en la Figura 59.

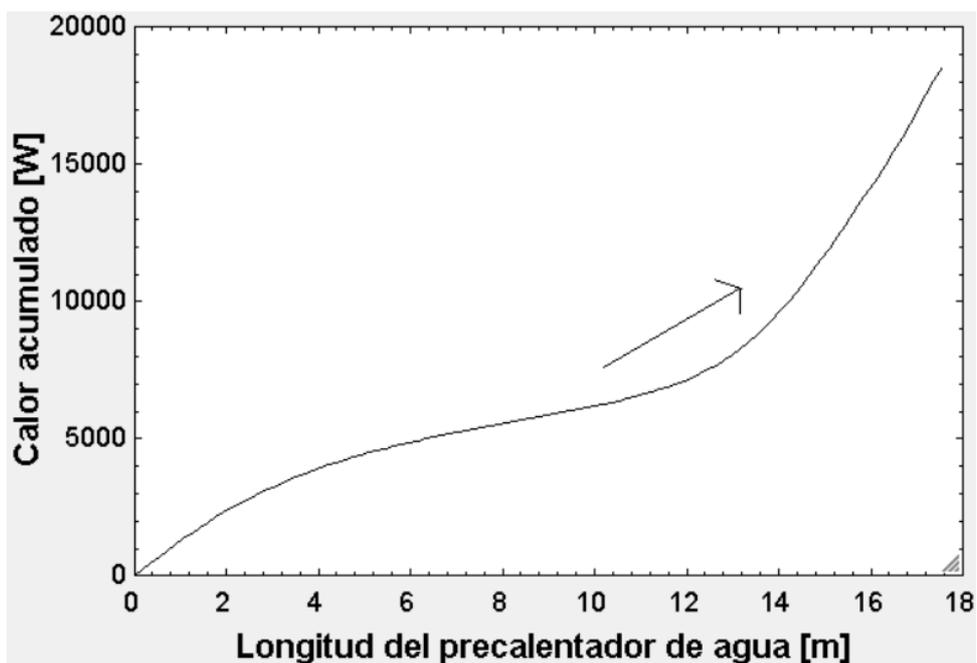


Figura 61. Calor acumulado en el precalentador de agua

4.4.2 Configuración modificada

La configuración que se eligió para el modelo fue la que daba como resultado menor tamaño de intercambiadores para un mismo calor transferido. Esta configuración resultó ser la de precalentador de agua primero y precalentador de aire en su cola. A pesar de que al colocar el precalentador de agua antes que el precalentador de aire se impedía que la temperatura de salida del aire fuera igual a la temperatura que se requería a la entrada del reactor, existía otra vía de alcanzar dicha temperatura. Este método consiste en calentar el agua por encima de los 430 °C y el aire todo lo que fuera posible con la temperatura del efluente del calentador de agua, de esta manera aunque el aire no alcanzara los 430 °C, al mezclarse con el caudal de agua que tiene una capacidad térmica mayor se consigue que la mezcla si lo alcance.

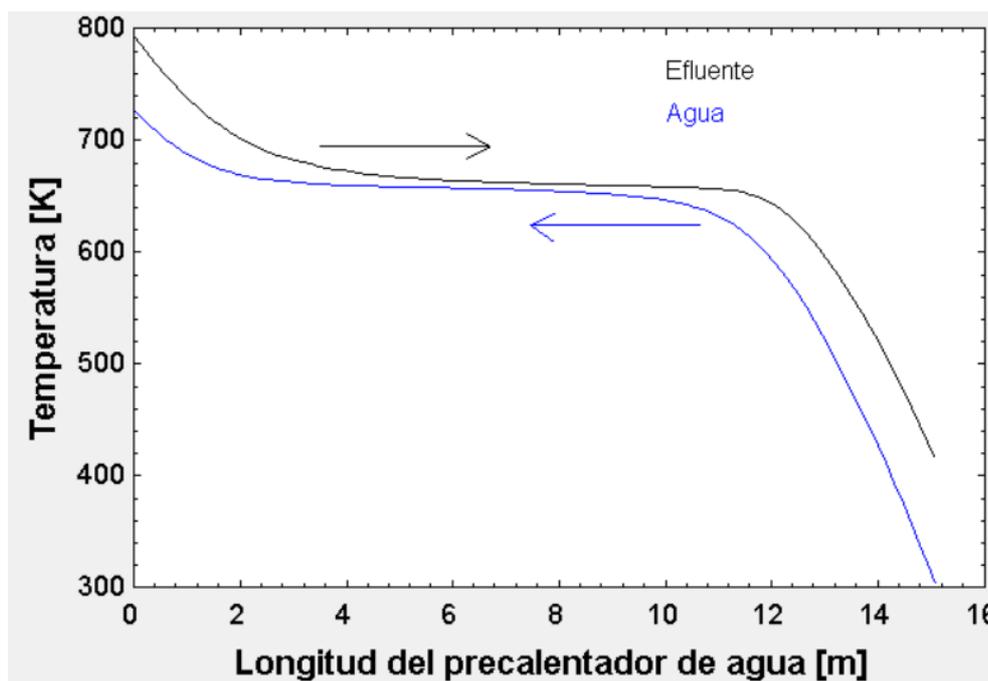


Figura 62. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de agua para la configuración modificada

La curva de el calor transferido en el precalentador de agua tiene un perfil muy similar al de la configuración inicial (Figura 60)

Dada esta configuración, la longitud del precalentador de agua es de 15,06 metros y el calor transferido en dicho intercambiador asciende hasta los 19,45 kW. Al comparar esta longitud con la del caso inicial se observa que ha disminuido en 2,5 metros, lo cual era un resultado esperable ya que aunque la temperatura de salida del agua haya aumentado y eso requiera mayor longitud, el fluido caliente del intercambiador también ha aumentado su temperatura con respecto a la configuración inicial.

En la Figura 63 se muestra el perfil de las temperaturas dentro del precalentador de aire. Como se puede apreciar en el eje de abscisas, en este caso la longitud del intercambiador es mayor que la que se tenía para la configuración inicial. El perfil de la temperatura del agua muestra una tendencia asintótica hasta la temperatura de entrada del efluente. Para esta configuración la temperatura del efluente a la salida del precalentador de agua es 142 °C, siendo la temperatura del aire a la salida 139,4 °C. Esta temperatura se podría aumentar si se aumentara la longitud del precalentador, sin embargo por lo comentado anteriormente de que la temperatura del agua tiene una tendencia asintótica, para subir la temperatura del aire se necesitaría demasiada longitud en comparación con los grados que se obtendrían.

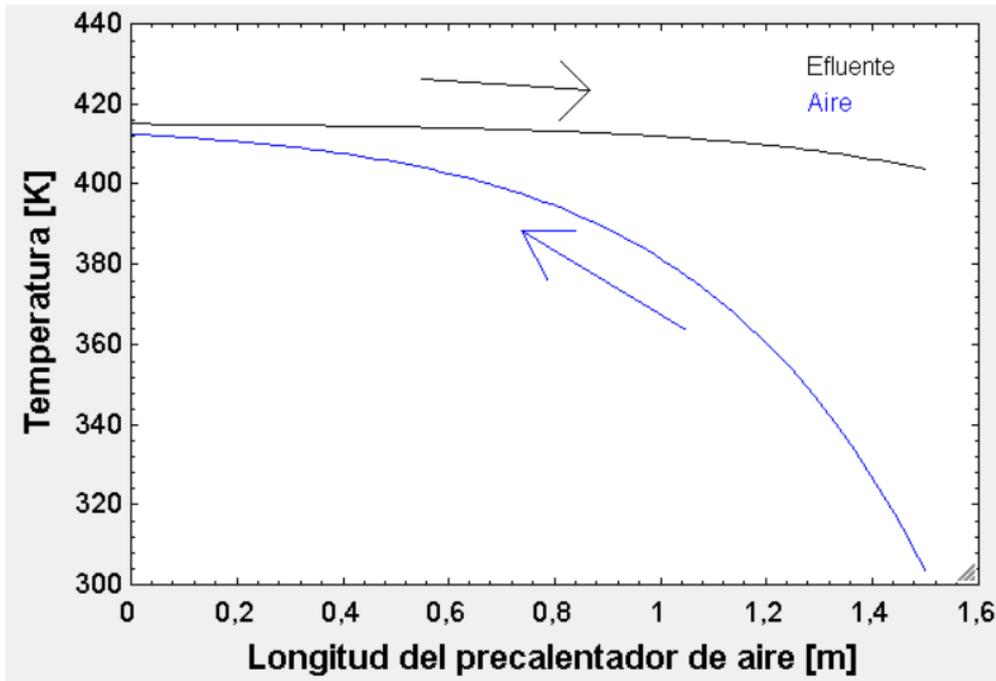


Figura 63. Evolución de las temperaturas dentro del precalentador de aire para la configuración modificada

La temperatura del efluente a la salida del precalentador de aire es $130,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, igual a la temperatura con la que salía el efluente del precalentador de agua en la configuración inicial.

Dada esta configuración, la longitud del precalentador de aire es de 1,5 metros y el calor transferido en dicho intercambiador asciende hasta los 0,37 kW. Al comparar esta longitud con la del caso inicial se observa que ha aumentado, lo cual era un resultado esperable ya que aunque el aire salga a menor temperatura, la temperatura del efluente también en este caso es mucho menor que en la configuración modificada.

Una vez examinadas ambas configuraciones se aprecia que la suma de los calores transferidos los intercambiadores para cada configuración son iguales (19,82 kW). Esto es debido a que se ha fijado la temperatura de la mezcla y se han despreciado las pérdidas de calor en ambas configuraciones, por lo que si la temperatura inicial y la temperatura final de la mezcla son iguales, hipótesis que se ha comprobado en las simulaciones, el calor transferido va a ser el mismo sea cual sea la geometría. Si se hubieran considerado pérdidas de calor, se transferiría más calor en el intercambiador que tuviera menores pérdidas.

Se observa que aunque en esta configuración la longitud del precalentador de aire ha aumentado un metro, la del agua ha disminuido 2,5 metros. Esto ocurre porque en este caso el agua está intercambiado con el efluente a mayor temperatura, lo cual es deseable ya que el agua tiene mejores propiedades como fluido caloportador que el aire. Por este motivo se ha decidido que esta sea la configuración del modelo utilizada de aquí en adelante para el resto de simulaciones.

De este apartado se concluye que el proceso es autosostenible térmicamente sin tener en cuenta los consumos eléctricos de la bomba del compresor. Estos consumos serán estudiados en el siguiente apartado junto con distintas alternativas para aprovechar la energía del efluente a la salida de los intercambiadores.

5 RESULTADOS

En este epígrafe se van a exponer los diferentes estudios y análisis de sensibilidad que se han realizado sobre ciertos parámetros de la planta. Algunos de estos estudios tratarán sobre parámetros de operación, mientras que otros hablarán de aspectos constructivos de la planta. El objetivo final de estos estudios es comprobar si es posible generar energía térmica útil a partir del exceso de energía que produce la reacción de oxidación supercrítica.

5.1 Sensibilidad frente a las pérdidas de calor

En este apartado se va a analizar como influyen las pérdidas de calor en el funcionamiento de la instalación. Para ello se va a estudiar el efecto de considerar adiabático el reactor, como varían las pérdidas al modificar las características del aislamiento (tanto espesor como conductividad) y el efecto que tiene la velocidad del viento en el coeficiente de película del aire y por lo tanto de las pérdidas de calor.

Se han elegido estos estudios ya que la resistencia conductiva del aislamiento y la resistencia convectiva del aire ambiente son las resistencias controlantes de la transmisión de calor en el reactor, mientras que si se modificara la resistencia convectiva del fluido o la resistencia conductiva del tubo se vería que no tienen influencia en los resultados.

5.1.1 Reactor adiabático

Estudiar como sería el funcionamiento del sistema si el fuera adiabático tiene un gran interés porque representa el límite máximo del proceso. Este se conseguiría con un aislamiento térmico perfecto, el cual no existe en la realidad, pero da una idea de hasta donde se podría llegar.

En la Figura 64 se puede observar como sería la evolución de las temperaturas para un reactor completamente adiabático. Se aprecia que la curva es siempre ascendente ya que no tiene pérdidas de calor, aunque la tendencia es asintótica al ir acabándose el aceite. La temperatura máxima que se alcanza son 627 °C, en comparación con 517 °C del caso nominal.

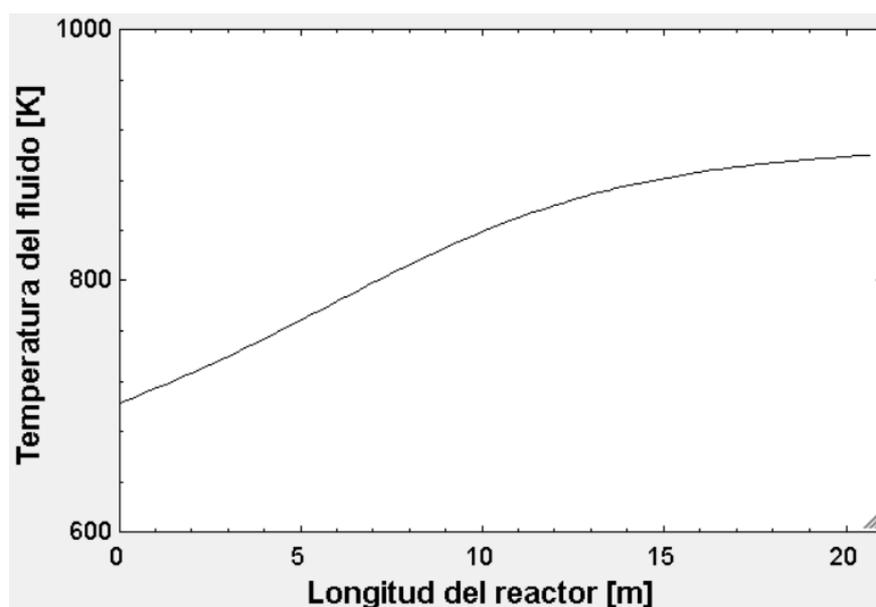


Figura 64. Evolución de la temperatura para un reactor adiabático

Además, como la velocidad de reacción es dependiente de la temperatura según la ley de Arrhenius, en los mismos metros de reactor se ha alcanzado una reducción del COD del 97%, tal y como se puede apreciar en Figura 65, sustancialmente mejor que el 90% del caso nominal.

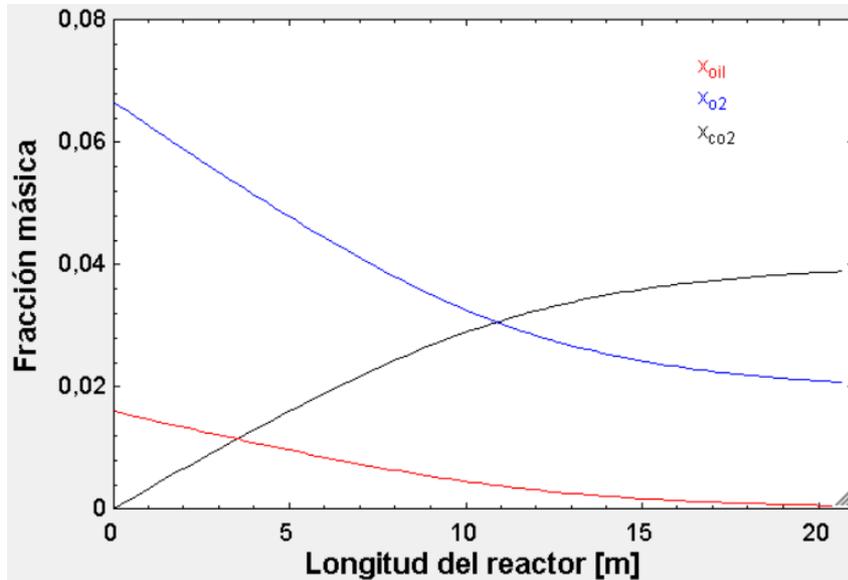


Figura 65. Evolución de las fracciones másicas para un reactor adiabático

En otra simulación se ha decidido fijar el objetivo de reducción de materia orgánica al 90% para ver qué longitud del reactor sería necesaria si fuese adiabático. El resultado obtenido ha sido un reactor de 15,14 metros. Esto supondría una disminución de la longitud del precalentador del 26,75%, disminuyendo considerablemente el coste de la instalación. En la Figura 66 se muestra el perfil de temperaturas en el reactor para esta nueva configuración. La temperatura del efluente a la salida del reactor es de 609,4 °C, un poco menor que para el caso de longitud del reactor de 20,67 metros, ya que al ser menos metros la conversión es menor (en el otro caso era del 97%) y sin existir pérdidas de calor se esperaba que la temperatura máxima fuera menor.

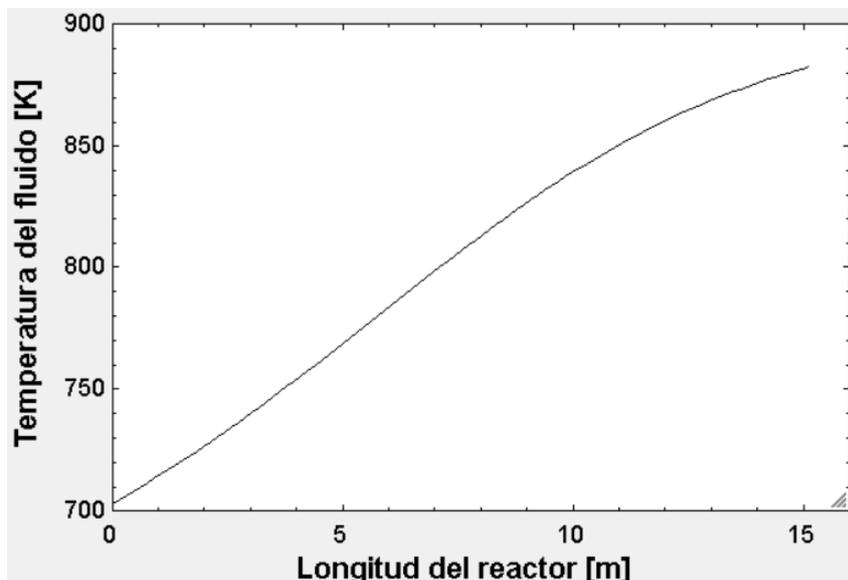


Figura 66. Evolución de la temperatura del reactor adiabático para conversión igual a 90%

De este estudio se concluye que las pérdidas térmicas, y por ende el aislamiento térmico, cumplen un papel muy significativo en lograr que la generación de energía térmica sea viable para un proceso de oxidación supercrítica.

5.1.2 Características de aislamiento

En la Figura 67 se pueden apreciar distintas curvas de la temperatura del reactor en función del espesor de aislamiento para la misma conductividad. Siendo 15 cm el espesor escogido, las pérdidas de calor ascienden a 2,24 kW para la longitud del reactor base que es de 20,16 metros.

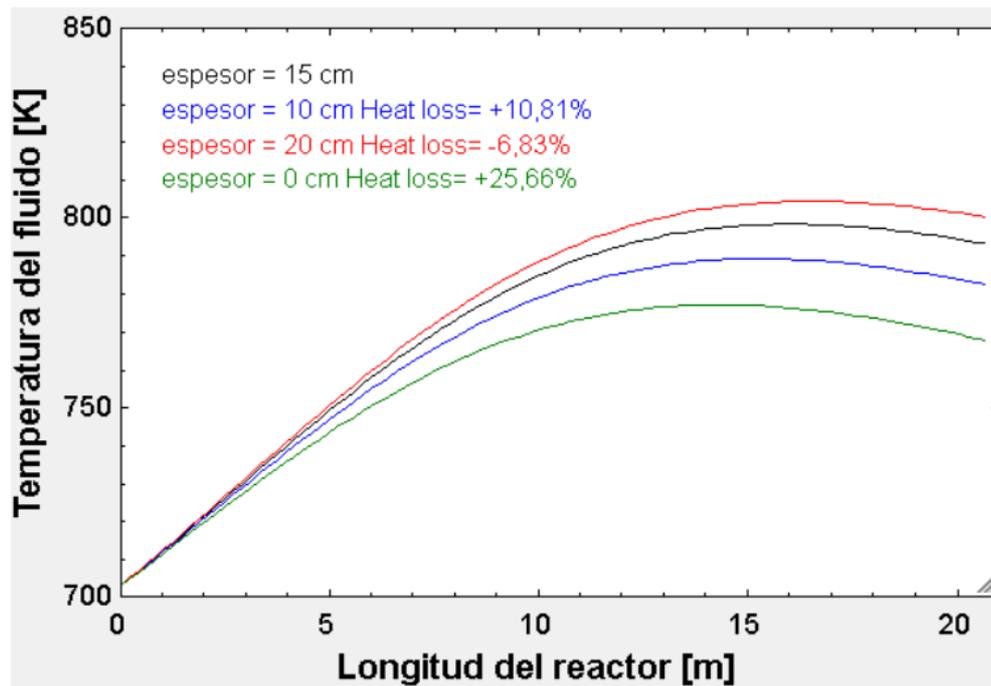


Figura 67. Evolución de la temperatura del reactor para distintos espesores de aislamiento

En la Figura 68 se ve reflejada de manera más clara como evoluciona la temperatura de salida del reactor en función del espesor del aislamiento. Se aprecia que al principio la curva asciende rápidamente, y aunque muestra una tendencia asintótica para valores más altos de espesor, en el rango de valores típicos que se están estudiando para una tubería del espesor empleado, sigue teniendo una gran influencia. Como cabía esperarse, las variaciones en este parámetro afectan de manera significativa el desempeño de la planta, ya que de esa temperatura de salida del efluente depende en gran medida el aprovechamiento de la corriente para la generación de energía térmica.

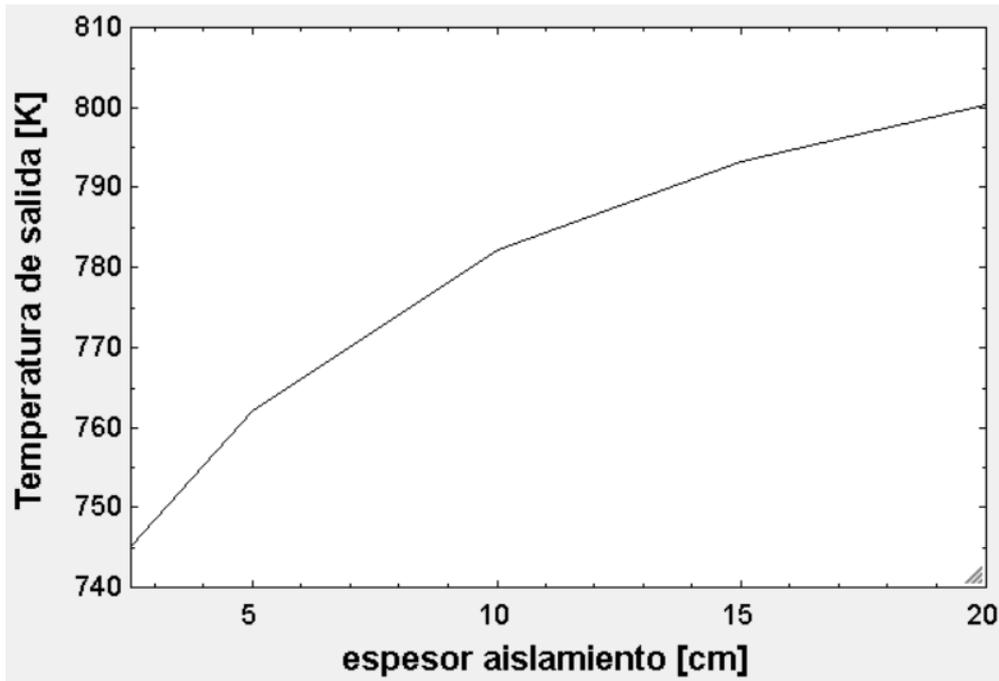


Figura 68. Temperatura de salida del reactor en función del espesor de aislamiento

En la Figura 69 se pueden apreciar distintas curvas de la temperatura del reactor en función de la conductividad del aislamiento para el mismo espesor. La conductividad nominal se encuentra en un margen entre 0,10-0,11 W/mK para el rango de temperaturas del reactor. Como se puede apreciar, la conductividad tiene un efecto significativo sobre el perfil de temperaturas del reactor.

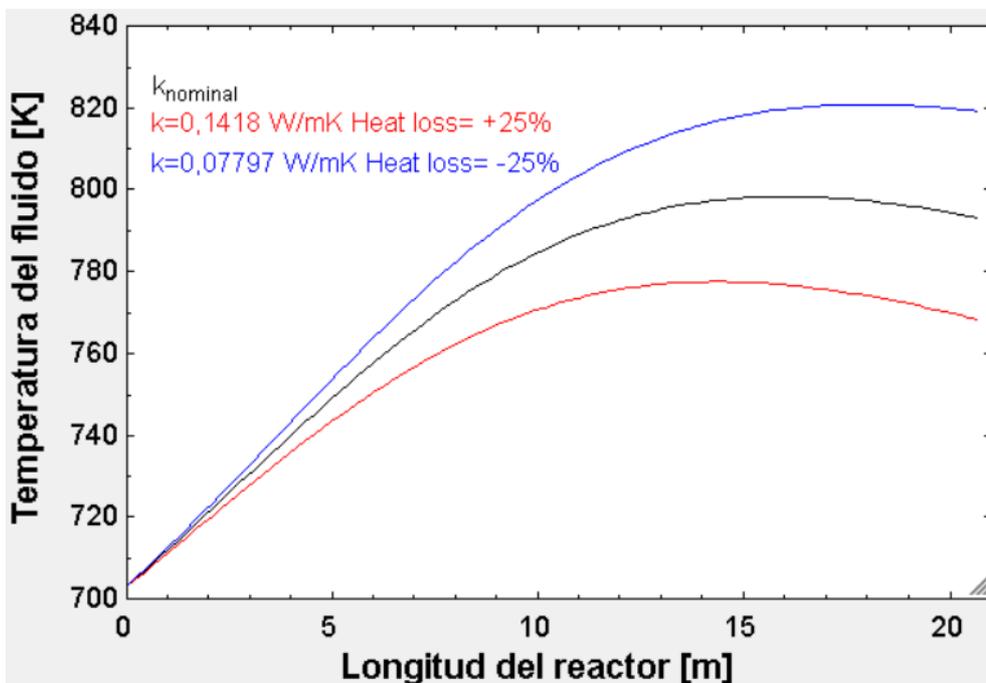


Figura 69. Evolución de la temperatura para distintas conductividades del aislamiento

El mismo comportamiento se puede apreciar en la Figura 70, donde se representa la temperatura de salida del reactor en función de la conductividad del aislante. Como se puede observar, la curva de la temperatura tiene

una tendencia prácticamente lineal en función de la conductividad para el rango de valores escogidos. Esto muestra lo altamente dependiente que es la temperatura de salida del reactor, y por ende el aprovechamiento de energía, de las pérdidas de calor, que a su vez dependen mayoritariamente de la resistencia del aislante que es la resistencia controlante.

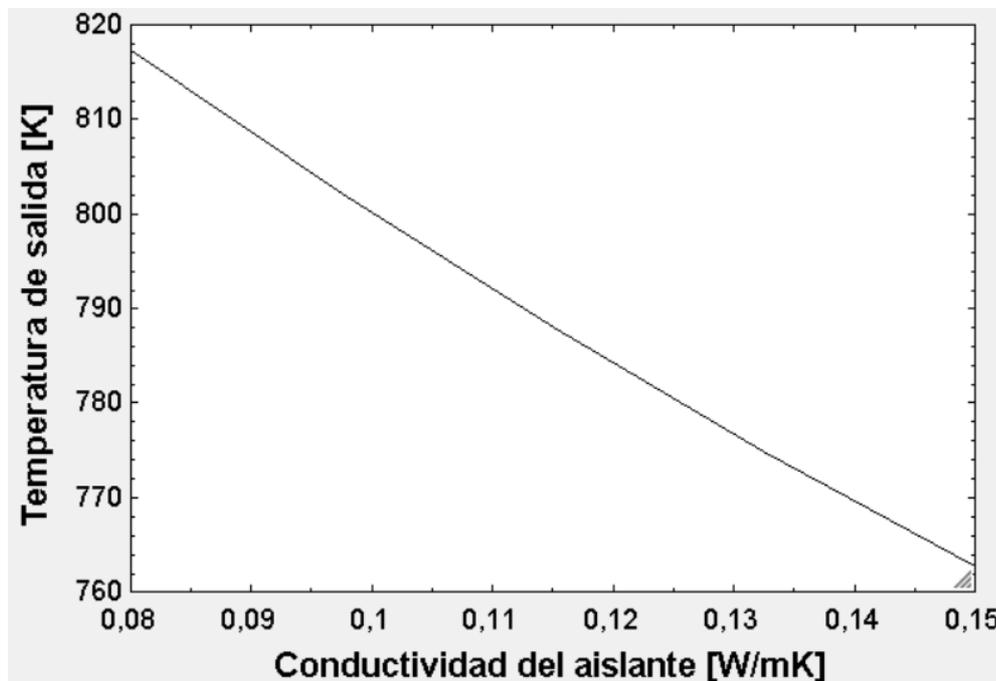


Figura 70. Temperatura de salida del reactor en función de la conductividad del aislante

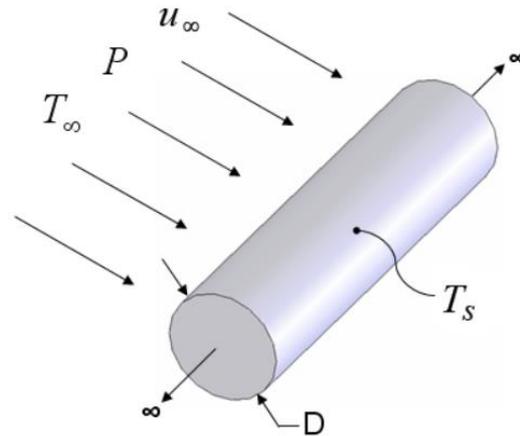
Se concluye pues, que tanto el espesor de aislamiento como la conductividad son parámetros muy influyentes en la temperatura del reactor debido a que repercuten en la resistencia controlante del problema de transmisión de calor.

5.1.3 Velocidad del viento

Una vez examinado el efecto que tiene el aislamiento sobre el proceso se va a proceder a estudiar la otra resistencia controlante del problema de transmisión de calor de reactor, la convección con el aire ambiente.

Para el modelo base se supuso un coeficiente de película del aire constante de $5 \text{ W/m}^2\text{K}$, valor típico del aire en convección libre, sin embargo en este apartado se va a comprobar que ocurre si se varía dicho parámetro, que mayoritariamente es función de la velocidad del viento.

Para realizar este estudio se han calculado diversos coeficientes de película para valores distintos de velocidad. Se ha hecho el cálculo usando la función `External_Flow_Cylinder` de EES. Como se observa en la Figura 71, esta función necesita como datos el fluido que circula por el exterior, la temperatura del fluido, la temperatura de la superficie exterior del tubo, la presión exterior, la velocidad del fluido exterior y el diámetro del tubo.



Procedure External_Flow_Cylinder(Fluid\$, T_inf, T_s, P, u_inf, D: F_d/L, h, C_d, Nusselt, Re) calculates the average heat transfer coefficient, drag force per unit length of cylinder and the drag coefficient for external flow past an infinite cylinder as presented in [White \(1991\)](#) and section 4.9.3 of [Nellis and Klein](#). Properties are evaluated at the film temperature and the units of inputs and outputs depend on the settings in EES.

Figura 71. Detalle de la función External Flow Cylinder de EES [37]

Para medir como influye la velocidad del aire se han hecho simulaciones del modelo para algunos de sus valores típicos: 2 km/h es una velocidad habitual en interiores y exteriores donde no corre viento, 6 km/h suele ser la velocidad a la que una persona empieza a notar el viento y a partir de 40 km/h se consideran vientos fuertes que dificultan el movimiento.

En la Figura 72 se ha representado el perfil de temperaturas del reactor para las velocidades de viento mencionadas. Como se puede apreciar en la imagen, en la primera mitad del reactor la diferencia entre la línea de mayor velocidad y la de menor velocidad es prácticamente insignificante. Solo al final del reactor se empieza a observar una ligera diferencia entre las temperaturas debido a las pérdidas de calor a lo largo del reactor.

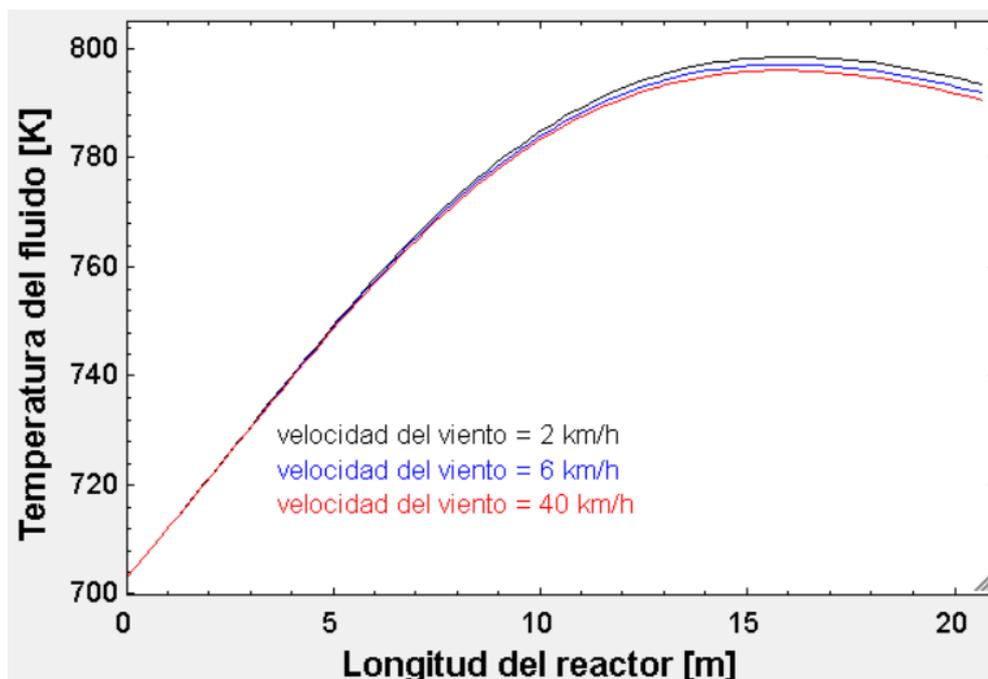


Figura 72. Evolución de la temperatura del reactor en función de la velocidad del viento

En la Tabla 3 se muestra, para las velocidades del viento que aparecen en la Figura 72, cuál sería el coeficiente convectivo de película y como repercute dicha velocidad en las pérdidas de calor. Para una velocidad de 2 km/h no existe variación de las pérdidas de calor porque es muy similar al caso base con el cuál se ha trabajado.

Velocidad [km/h]	Coefficiente de película convectivo [W/m ² K]	% de variación de las pérdidas de calor
2	4,6	-
6	9	+1,36
40	31	+2,64

Tabla 3. Funcionamiento del reactor frente a distintas velocidades del viento

En la Figura 73 aparece representada la tendencia que sigue la temperatura de salida del reactor en función de la velocidad del viento. Como se puede observar en el eje ordenadas, la disminución de dicha temperatura es del orden de grados incluso para velocidades de viento muy elevadas y tiene una tendencia asintótica para mayores velocidades de viento.

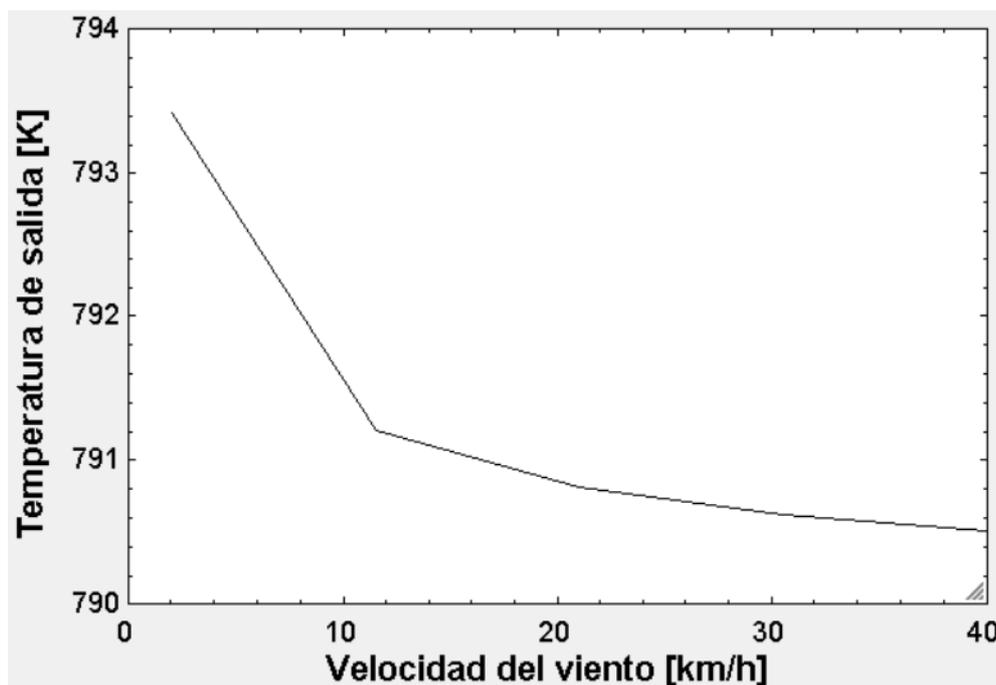


Figura 73. Temperatura de salida del reactor en función de la velocidad del viento

De esta manera se concluye que la velocidad del viento, y por tanto la variación del coeficiente de película convectivo, tiene una importancia reducida en el desarrollo de la actividad de una planta de oxidación supercrítica.

5.2 Sensibilidad frente a la temperatura inicial

En este subapartado se va a analizar como se ve afectada la reducción de materia orgánica del sistema si varía la temperatura de entrada al reactor.

En la Figura 74 está representada la reducción de materia orgánica frente a la temperatura de entrada al reactor para una longitud fija del reactor de 20,67 metros. Se aprecia que, cuánto mayor sea temperatura de entrada, mejor es la conversión de la materia orgánica del aceite de corte en CO_2 . Esto era un resultado esperado ya que la velocidad de la reacción está ligada a la temperatura del medio tal y como establece la Ley de Arrhenius. Se observa que al principio de la gráfica la pendiente es más elevada y conforme se incrementa la temperatura de entrada la pendiente va decayendo y tendiendo asintóticamente al 100%. No se han podido estudiar temperaturas más bajas ya que la temperatura mínima del agua en estado supercrítico es $374\text{ }^\circ\text{C}$ (647 K), y por lo tanto no se puede utilizar la ecuación de la velocidad de reacción para representar puntos por debajo de esa temperatura ya que no tendrían validez.

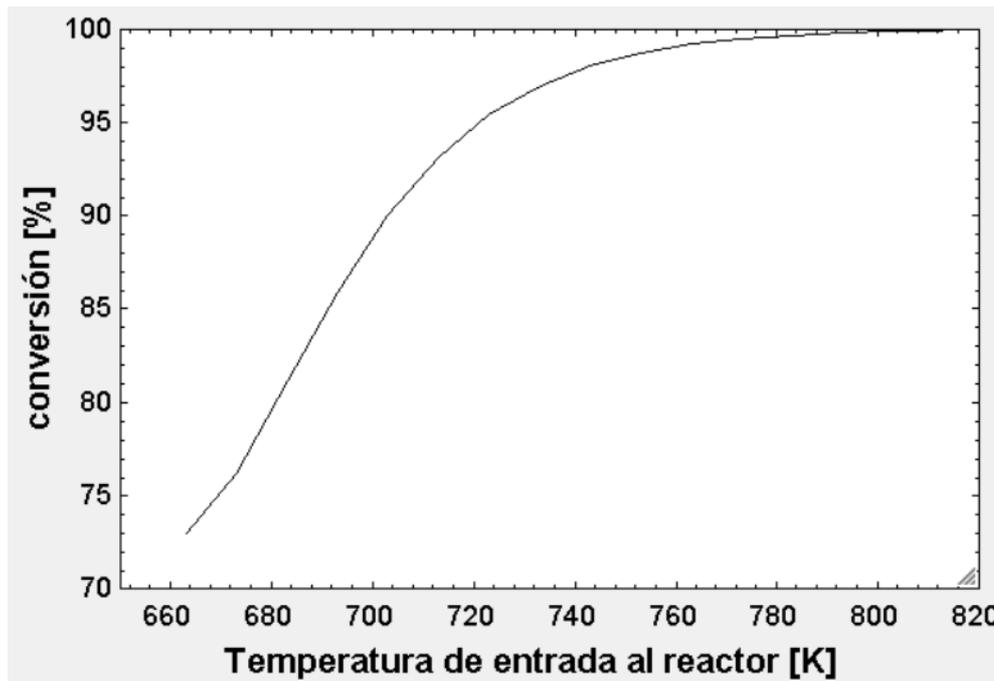


Figura 74. Conversión en función de la temperatura de entrada

Otro parámetro a tener en cuenta es la temperatura de salida del reactor. Esta variable está representada en la Figura 75 en función de la temperatura de entrada junto con la propia temperatura de entrada. En dicha imagen se percibe que al principio la curva de la temperatura de salida aumenta con respecto a la temperatura de entrada. Esto era esperable ya que la conversión también aumenta considerablemente. Sin embargo esta tendencia cambia llegado cierta temperatura de entrada debido a que el calor generado por el aumento de la conversión no compensa lo que aumentan las pérdidas de calor por trabajar a mayor temperatura. Este no es el único motivo por el cual no se utiliza la temperatura más alta posible, sino que eso también significaría que para alcanzar el régimen autotérmico de la planta se necesitarían intercambiadores mayores para precalentar los reactivos a temperaturas tan altas, lo que repercutiría considerablemente en el coste de la instalación. Otro punto importante a tener en cuenta es que para trabajar a mayores temperaturas se necesitan materiales que soporten dichas temperaturas, lo cual también supone un gasto extra que no compensa con el poco aumento de la conversión que se gana a temperaturas altas.

En la Figura 76 se muestra la diferencia entre la temperatura de salida y la temperatura de entrada en función de la temperatura de entrada. En esta gráfica se puede observar como efectivamente la curva tiene un punto de inflexión alrededor de los 750 K donde la diferencia entre ambas temperaturas es máxima. Este fenómeno sumado a que la conversión a dichos rangos de temperatura tiene una tendencia asintótica hacen que temperaturas mayores no sean deseables.

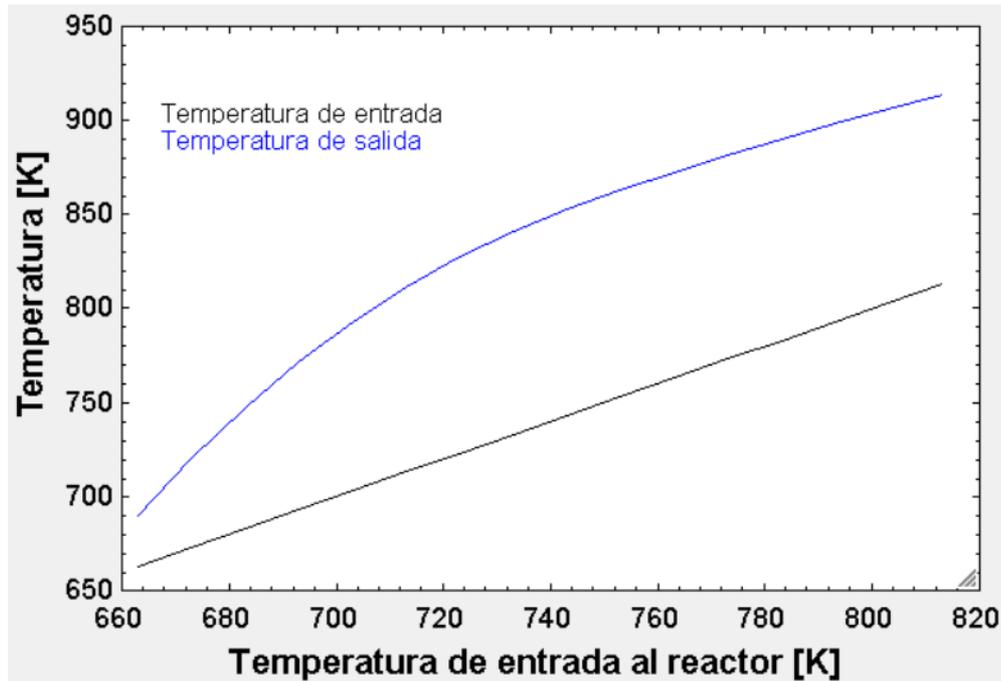


Figura 75. Temperatura de salida del reactor en función de la de entrada

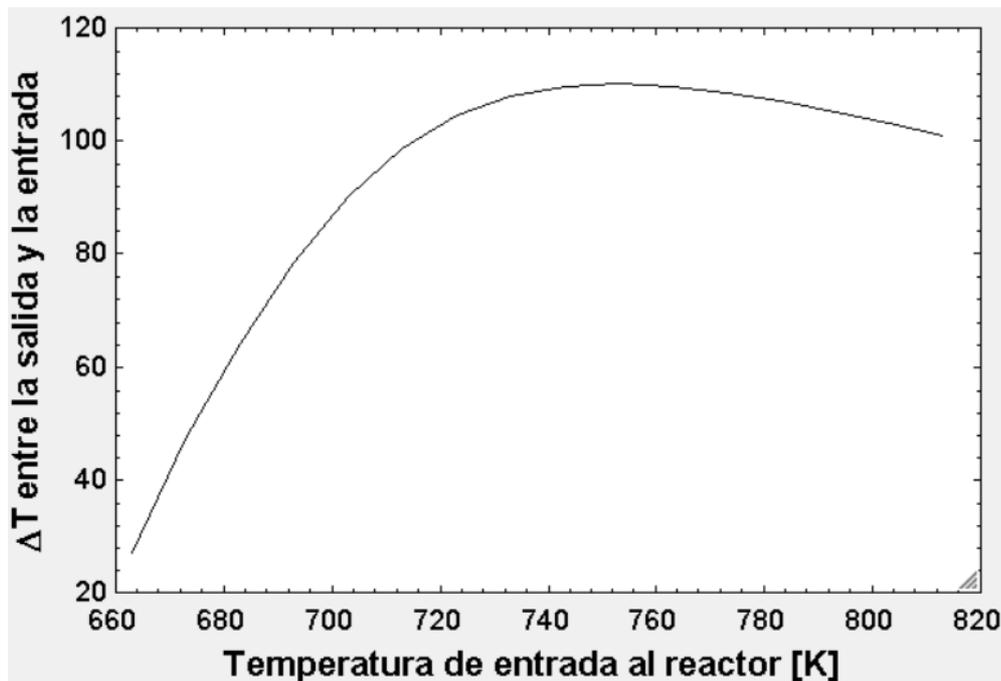


Figura 76. Diferencia de temperatura entre la salida y la entrada del reactor en función de la temperatura de entrada

La conclusión que se saca de este estudio es que si se quieren obtener mejores conversiones manteniendo la longitud del reactor se va a tener que aumentar la temperatura de entrada, lo cual desde el punto de vista del aprovechamiento energético es beneficioso hasta cierta temperatura de entrada dado que también aumenta la temperatura de salida. Esto es debido a dos motivos, que al principio un aumento de la temperatura representaba un aumento de la conversión considerable lo cual a su vez hacía aumentar la temperatura de salida pero que dado la conversión tiene una tendencia asintótica llegado cierto punto dicho aumento de temperatura no compensa con las pérdidas de calor, que es el segundo motivo, ya que a mayor temperatura mayores van a ser las pérdidas de calor.

5.3 Sensibilidad frente al exceso de aire

En este subapartado se va a analizar como se ve afectado el funcionamiento del sistema frente a variaciones en exceso de aire a la entrada.

El exceso de O₂ es un parámetro típico en cualquier reacción de oxidación, incluida la oxidación supercrítica. Este se calcula como el cociente entre el O₂ real que se está introduciendo y el estequiométrico, que representa el O₂ mínimo que habría que introducir para que se descompusiera toda la materia orgánica.

$$O_2exceso = \frac{O_2real}{O_2estq} \times 100$$

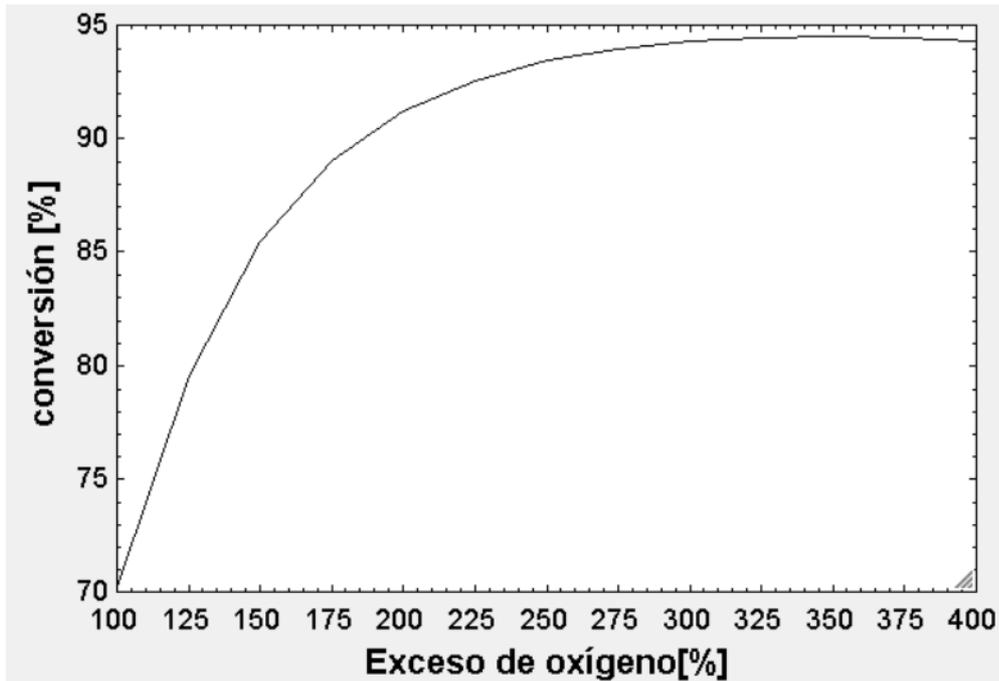
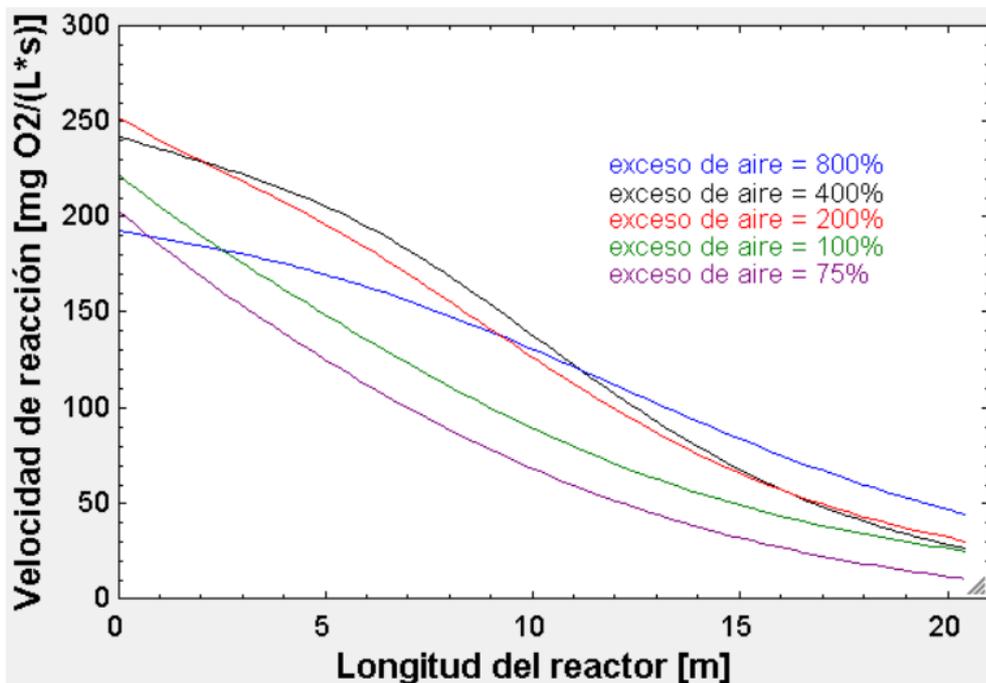
Siendo:

- O₂ exceso: Porcentaje de O₂ que se añade de más sobre el estequiométrico [%]
- O₂ real: Cantidad real de O₂ que se introduce en el reactor [kg/h]
- O₂ estequiométrico: Cantidad ideal de O₂ que habría que introducir para que toda la materia orgánica se oxidara [kg/h]

En la práctica se suele introducir más O₂ del mínimo ya que para que una molécula de O₂ reaccione con una de aceite de corte necesitan estar lo suficientemente próximas, y que eso ocurra con todas las moléculas es un caso ideal. Eso está modelado en la fórmula de la velocidad de reacción, donde uno de los parámetros que hace aumentar el ritmo de la reacción es la concentración de O₂. Si se introdujera el O₂ estequiométrico la conversión bajaría notablemente ya que muchas moléculas de aceite de corte no se encontrarían con moléculas de O₂ y saldrían del reactor sin reaccionar. Por este motivo se prefiere introducir mayor cantidad de O₂, pese a que eso signifique también añadir más nitrógeno, lo cual supone un aumento en el gasto de compresión, para asegurarse de que la conversión aumente.

En la Figura 77 se observa como varía la conversión en función del exceso de aire para una longitud del reactor fija de 20,67 metros. Se puede apreciar que si se introdujera el O₂ estequiométrico la reducción de la materia orgánica sería solo del 70%, tal y como se esperaba. Esta gráfica se ha calculado realizando una tabla paramétrica con saltos de exceso de oxígeno del 25%. El máximo de la curva se ha alcanzado para un exceso de oxígeno igual a 350%.

También se observa que a partir de cierto exceso de aire la conversión empieza a caer. Para saber a qué se debe este comportamiento se han representado las velocidades de reacción para distintos casos de exceso de aire en la Figura 78. En ella se puede apreciar como los perfiles de las curvas con exceso de aire de 200 o 400 % son muy similares. A su vez las curvas de 75 y 100% también tienen un perfil similar, empezando la de 75% a un nivel más bajo debido a su menor concentración de oxígeno. Sin embargo, siendo la del exceso de aire igual a 800% la que contiene mayor concentración de oxígeno es la que a la entrada de reactor tiene un valor de velocidad más bajo. Esto sucede porque la velocidad de reacción no es solo dependiente de la concentración de oxígeno, también es función de la temperatura y de la concentración de aceite. Para estas simulaciones se ha usado una temperatura de entrada constante de 430 °C en todos los casos. Sabiendo eso se puede deducir que la curva de 800% de exceso de oxígeno tiene un valor más bajo a la entrada porque tiene una concentración de aceite menor. Esto es fácilmente identificable ya que si se aumenta el exceso de aire aumenta la concentración de oxígeno y disminuyen las de todas las demás sustancias, y dado que la velocidad de reacción no es completamente proporcional a la concentración de oxígeno (ya que está elevada a 0,579) y sí lo es a la concentración de aceite pues de ahí se obtiene que la concentración de aceite tenga un peso mayor.

Figura 77. Conversión en función el exceso de O_2 Figura 78. Velocidades de reacción en función del exceso de O_2

Otro parámetro que varía según el exceso de aire es la temperatura de salida del reactor. En la Figura 79 se muestra dicho comportamiento. Se aprecia que la curva tiene su máximo con un exceso de oxígeno de aproximadamente 250%. Esto es debido a que inicialmente la temperatura de salida del efluente aumenta debido a que aumenta la conversión pero llegado dicho punto el aumento de las pérdidas de calor debido al aumento de la velocidad que causa el aumento de caudal no compensa el aumento de la conversión ya que como se observaba en la Figura 77 dicho parámetro tiene una tendencia asintótica.

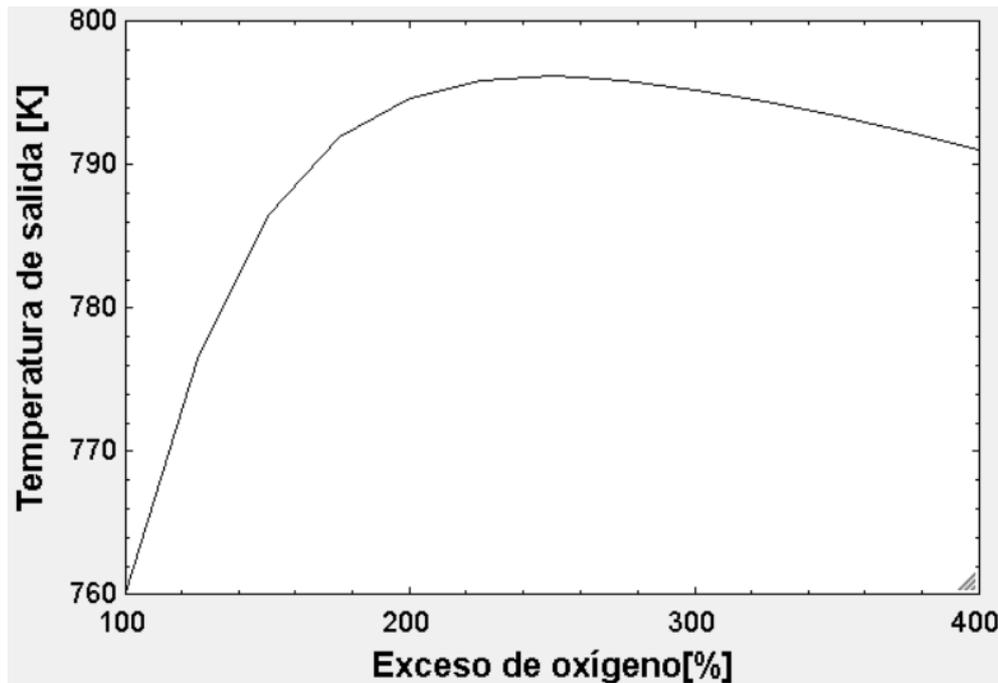


Figura 79. Temperatura de salida del reactor en función del exceso de O_2

En la Tabla 4 se muestra la reducción de la materia orgánica, la temperatura de salida del reactor y el consumo del compresor en función del exceso de aire para ciertos valores significativos.

Exceso de aire [%]	Conversión [%]	Temperatura de salida [K]	Consumo del compresor [W]
75%	56,33	736,6	675,2
100%	70,22	760,1	900,2
200%	91,21	794,6	1800,4
400%	94,32	791	3600,8
800%	87,52	768,6	7201,6

Tabla 4. Resumen de las simulaciones con el exceso de aire

Se concluye que el exceso de aire es un parámetro muy importante en el control de la reducción de materia orgánica. El máximo de conversión (94,48%) se alcanza para un exceso de oxígeno del 350% suponiendo igualdad en el resto de parámetros. Sin embargo en la Tabla 4 se muestra que para un 200% de exceso de oxígeno ya se alcanza una conversión del 91,21%, por lo que se tendría que valorar si ese aumento en el porcentaje de reducción de la materia orgánica es suficientemente importante como para aumentar los gastos de compresión en un 75%.

5.4 Aplicación a la generación de energía térmica

En este apartado se van a estudiar distintos métodos de aprovechamiento de la energía térmica del efluente de

salida. Como se ha podido observar a lo largo de los diferentes análisis la temperatura de salida tras el precalentamiento es bastante baja (130,6 °C), por esta razón la utilidad de esta energía se ve muy reducida. A pesar de que la presión del fluido está por encima de la presión supercrítica del agua (249,58 bar), debido a la baja temperatura el agua se encuentra en estado subenfriado. Debido a esto, la entalpía no está en los niveles que se esperaría para una presión tan alta, porque en ese rango la entalpía es prácticamente una función lineal de la temperatura, tal y como se puede apreciar en la Figura 80.

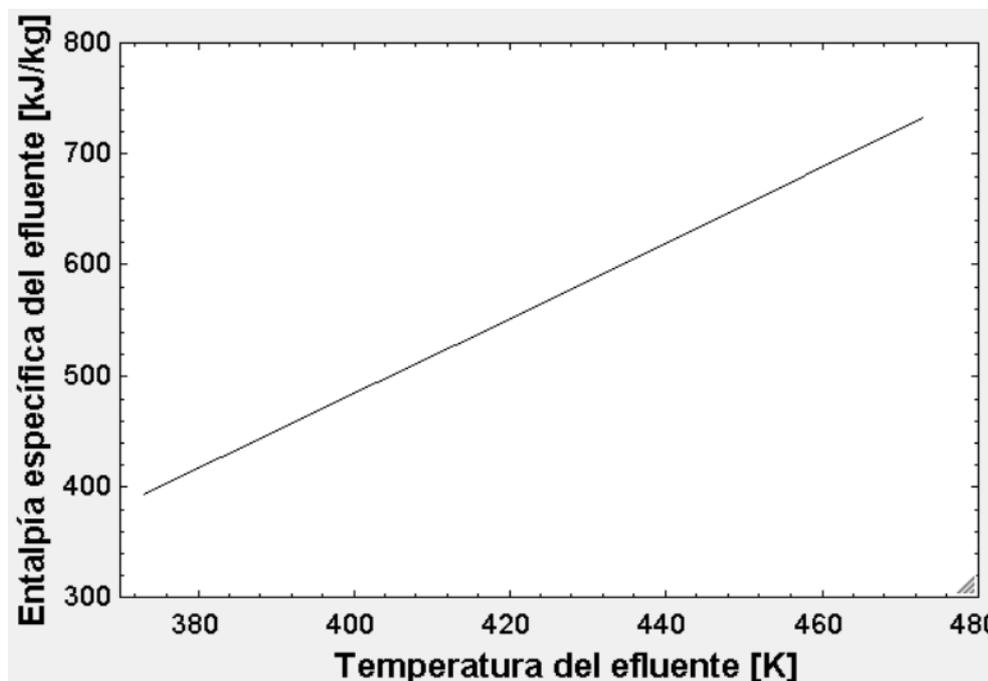


Figura 80. Entalpía específica del efluente en función de la temperatura

A pesar de las dificultades para aprovechar la energía térmica, sí existen algunas alternativas donde se le puede dar uso a esa energía que contiene el efluente.

Antes de entrar en los métodos de aprovechamiento de la energía del efluente, se van a calcular los consumos tanto de la bomba como del compresor, para que se tengan como referencia cuando se hable de las potencias aprovechadas por otros equipos.

En la Figura 81 se muestra el proceso de compresión en la bomba comparado con el proceso ideal el cual sería isentrópico. El consumo de la bomba se ha calculado suponiendo un rendimiento isentrópico en la bomba del 80%. La entalpía de 2s se ha calculado con la presión que tiene que dar la bomba para vencer la pérdida de carga en el intercambiador y llegar a la boca del reactor a 250 bar y la entropía a la entrada que se considera a temperatura y presión ambiente. Esta presión está un poco por encima de los 250 bar ya que la longitud del intercambiador no es excesiva y no se ha considerado la pérdida de carga entre las tuberías de la instalación. A continuación se muestra el proceso para calcular el consumo.

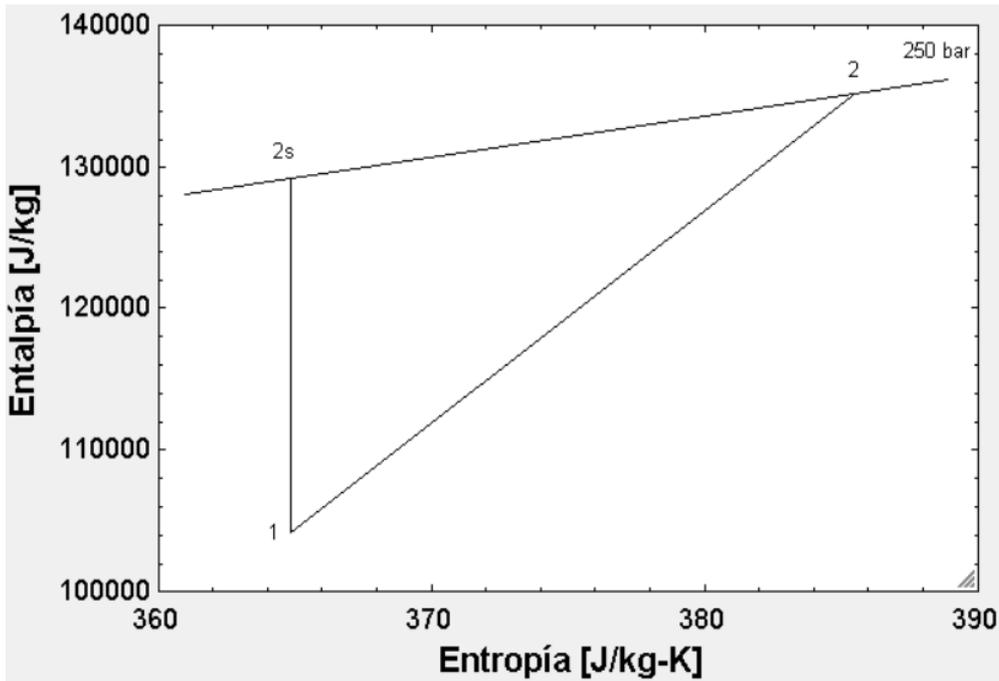


Figura 81. Representación de la compresión en una bomba

Para calcular la entalpía a la salida de la bomba se utiliza el rendimiento isentrópico:

$$\eta_s = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

Siendo:

- η : Rendimiento isentrópico de la bomba supuesto 0,8
- h_1 : Entalpía del agua a la entrada de la bomba a 298 K y 1 bar [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del agua tras la compresión [kJ/kg]
- h_{2s} : Entalpía del agua tras la compresión si la compresión fuera isentrópica [kJ/kg]

Una vez obtenida la entalpía a la salida, el trabajo que consume la bomba se obtiene con la siguiente expresión:

$$\dot{W} = \dot{m} * (h_2 - h_1)$$

Siendo:

- W : Potencia consumida por la bomba [kW]
- m : Caudal másico de agua [kg/s]
- h_1 : Entalpía del agua a la entrada de la bomba a 298 K y 1 bar [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del agua tras la compresión [kJ/kg]

Con estos datos se obtiene como resultado que la bomba consume 213,9 W para un caudal másico de agua de 24,8 kg/h. La temperatura del agua a la salida de la bomba es de 27 °C, aumentando solo 2 °C respecto a la temperatura ambiente con la cual entró. Este valor también sirve para corroborar que la temperatura del agua supuesta de entrada al precalentador (30 °C) es del orden de magnitud de la temperatura calculada.

El consumo del compresor se ha calculado de manera ligeramente diferente al de la bomba. Dado el gran salto de presión se ha decidido realizar la compresión mediante 3 etapas con una relación de compresión de 6,3 en cada una y con refrigeración intermedia entre etapas. Se ha supuesto que tras cada refrigeración el aire sale a la temperatura inicial, es decir, 30 °C. Para alcanzar una relación de compresión así se ha utilizado un compresor radial. Estos compresores se caracterizan por tener una capacidad menor que la de los compresores axiales, pero dado que el caudal en la planta piloto no es muy elevado esto no supone un inconveniente.

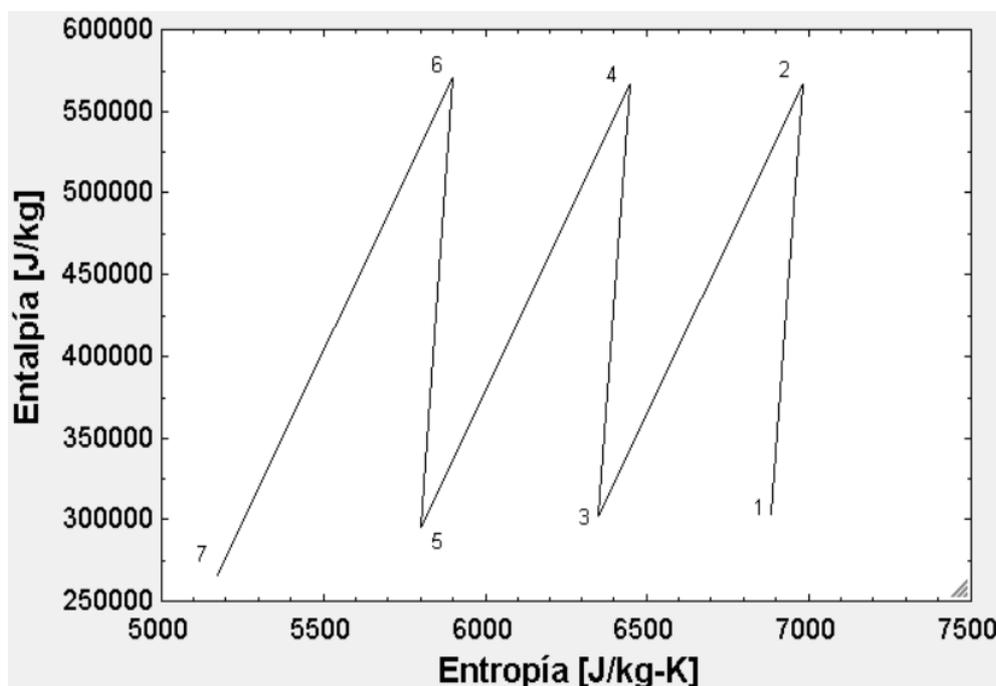


Figura 82. Diagrama h-s de un compresor trietapa con refrigeración intermedia

El cálculo se ha realizado utilizando las mismas ecuaciones que para el bombeo de agua. Se ha supuesto un rendimiento isentrópico de las 3 etapas del compresor del 80%. El consumo total de las 3 etapas del compresor ha sido de 1663 W para un caudal de aire de 10,1 kg/h. Esta diferencia con respecto al consumo de la bomba es esperable ya que comprimir un gas es mucho más costoso que comprimir un líquido debido a la diferencia en el volumen de específico de ambos fluidos. Si existiera un compresor capaz de comprimir el aire en una sola etapa, con el mismo rendimiento isentrópico que el trietapa y mismos caudal y temperatura del aire de entrada, el trabajo consumido por dicho compresor hubiera sido de 4024 W, considerablemente mayor al del trietapa, debido a que es más costoso comprimir a mayor temperatura.

5.4.1 Expansión directa mediante una turbina hidráulica

La expansión directa consiste en hacer pasar el efluente por una turbina hidráulica y generar potencia aprovechando el salto entálpico que sufre el fluido. Se va a estudiar qué potencia se puede generar si se expandiera el fluido hasta presión ambiente. Antes de expandir el efluente en la turbina hidráulica se deben separar los gases disueltos en la corriente. Para ello se va a suponer que existe un separador líquido-gas capaz de separar el O₂, el N₂ y el CO₂ de la corriente líquida a la presión de salida del tren de precalentadores.

La presión del efluente a la salida del tren de intercambiadores es 249,58 bar. Para aprovechar el máximo posible la energía del fluido se va a expandir hasta la presión atmosférica. El tipo de turbina hidráulica se ha

elegido utilizando la Figura 83. Para poder aplicar el gráfico primero se tiene que pasar el salto de presión a metros.

$$H = \frac{\Delta P}{\rho * g}$$

Siendo:

- H: Altura del salto hidráulico [m]
- ΔP : Salto de presión que experimenta el efluente en la turbina [Pa]
- ρ : Densidad del fluido a la entrada de la turbina [kg/m^3]
- g: Fuerza de la gravedad [m/s^2]

Para un ΔP de 248,58 bar se obtiene una H de 2676 metros. El caudal volumétrico del efluente en m^3/s se obtiene dividiendo el caudal másico de efluente por la densidad del efluente.

$$Q = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

Siendo:

- Q: Caudal volumétrico de efluente [m^3/s]
- m: Caudal másico del efluente [kg/s]
- ρ : Densidad del fluido a la entrada de la turbina [kg/m^3]

Se obtiene un caudal volumétrico de $7,343\text{e-}6 \text{ m}^3/\text{s}$. A la vista de estos resultados se ha escogido una turbina Pelton para realizar la expansión directa.

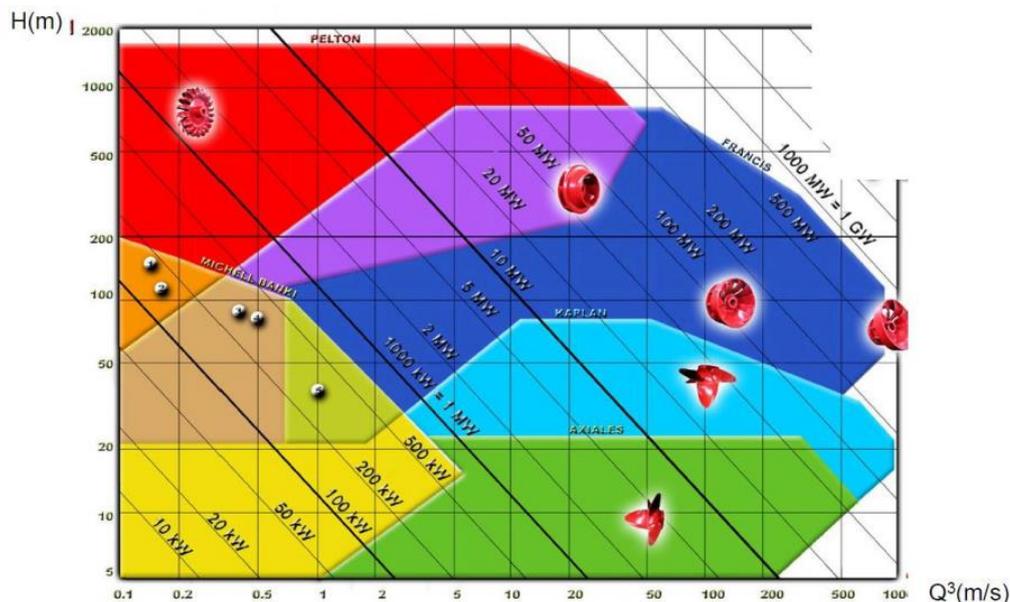


Figura 83. Diagrama de los diferentes tipos de turbinas en función de la altura y el caudal

Para calcular la potencia generada se ha supuesto un rendimiento de la turbina del 85%. La potencia que genera la turbina se ha calculado con la siguiente expresión:

$$\dot{W} = Q * \Delta P * \eta_t$$

Siendo:

- W: Potencia generada por la turbina [kW]
- Q: Caudal volumétrico de efluente [m³/s]
- ΔP: Salto de presión que experimenta el efluente en la turbina [kPa]
- η: Rendimiento de la turbina supuesto 85%

El trabajo obtenido ha sido 164,3 W para un caudal de 25,03 kg/h. Con esa potencia generada se cubre el 75% de la potencia consumida por la bomba. Otra posibilidad que se podría haber realizado es la de calcular cuánta cantidad de efluente a la salida del reactor hubiera sido necesario para precalentar las corrientes de entrada hasta la temperatura de consigna suponiendo una cercanía a la salida del intercambiador realista, y hacer mediante una válvula de 3 vías separar todo el efluente que no hubiera sido necesario para expandirlo en una turbina. De esta manera se podría haber comprobado si mediante esa distribución se podría obtener más potencia ya que el efluente en dicho punto tiene más temperatura. Sin embargo, desde el punto de vista práctico la turbina se enfrentaría a corrientes con un pH extremo y grandes concentraciones de especies inorgánicas que producirían corrosión en los álabes del rotor y del estator. Además de eso, la presencia de residuos inorgánicos sólidos podría producir ensuciamiento y erosión en las palas de la turbina hidráulica, lo que reduciría considerablemente la vida útil de la misma [26].

5.4.2 District heating

El district heating es una práctica que consiste en utilizar el calor residual de ciertos procesos industriales para abastecer de agua caliente al sector residencial. El agua suele calentarse hasta los 65 °C para evitar enfermedades infecciosas causadas por la bacteria Legionela. Algunos estudios han proclamado que es posible calentar el agua solo hasta los 50 °C si se realizan tratamientos en las instalaciones por donde pasa el agua para evitar que dicha bacteria aparezca [38]. Sin embargo en esta simulación se va a trabajar con una temperatura de consigna para el agua de 65 °C.

El estudio que se va a realizar es qué cantidad de agua a 65 °C se puede producir con el caudal del efluente. Esta cantidad se ve influenciada considerablemente por la temperatura inicial del agua que se quiere calentar.

Localidad	Altura (m)	Temperatura media mensual agua de red (°C)											
		Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Sept	Octubre	Nov	Dic
Almería	16	12	12	13	14	16	18	20	21	19	17	14	12
Cádiz	4	12	12	13	14	16	18	19	20	19	17	14	12
Córdoba	123	10	11	12	14	16	19	21	21	19	16	12	10
Granada	685	8	9	10	12	14	17	20	19	17	14	11	8
Huelva	56	12	12	13	14	16	18	20	20	19	17	14	12
Jaén	574	9	10	11	13	16	19	21	21	19	15	12	9
Málaga	8	12	12	13	14	16	18	20	20	19	16	14	12
Sevilla	12	11	11	13	14	16	19	21	21	20	16	13	11

Figura 84. Temperaturas de red medias mensuales de Andalucía según la NORMA UNE 94002:2005

Como se ve en la Figura 84 las temperaturas del agua de red llegan a alcanzar mínimos por debajo de los 10 °C y máximos por encima de los 20 °C. Dado que estas tablas representan temperaturas medias, el estudio se va a realizar para temperaturas desde 5 °C hasta 25 °C.

Para realizar este experimento se va a modelar un intercambiador a contracorriente de doble tubo. Sin embargo esta vez no se va a desarrollar un modelo estacionario multizona ya que los saltos de temperatura son pequeños y no se dan grandes cambios en las propiedades de los fluidos.

Para realizar el experimento se va a suponer una eficiencia típica de intercambiador de 0,7.

$$\varepsilon = \frac{T_{\text{efluente,entrada}} - T_{\text{efluente,salida}}}{T_{\text{efluente,entrada}} - T_{\text{agua,entrada}}}$$

Siendo:

- ε : Eficiencia del intercambiador supuesta 0,7 [adim]
- $T_{\text{efluente, entrada}}$: Temperatura del efluente a la entrada del intercambiador. En este caso 130,6 °C.
- $T_{\text{efluente, salida}}$: Temperatura del efluente a la salida del intercambiador [°C]
- $T_{\text{agua, entrada}}$: Temperatura del agua a la entrada del intercambiador [°C]

Una vez conocida la temperatura de salida del efluente se pueden resolver los balances de energía. Se ha supuesto que la presión del efluente no disminuye a su paso por el intercambiador.

Primero se obtiene el $Q_{\text{district heating}}$ del balance de energía del lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j (T_{\text{efluente,entrada}}, P)) = \sum_j^n (m_j * h_j (T_{\text{efluente,salida}}, P)) + \dot{Q}_{\text{intercambiada}}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- $T_{\text{efluente, entrada}}$: Temperatura del efluente a la entrada igual a 130,6 °C
- $T_{\text{efluente, salida}}$: Temperatura del efluente a la salida [°C]
- P : Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{\text{intercambiada}}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua [kW]

Por el lado del agua:

$$m_{\text{agua}} * h(T_{\text{agua,entrada}}, P_{\text{ambiente}}) + \dot{Q}_{\text{intercambiada}} = m_{\text{agua}} * h(T_{\text{agua,salida}}, P_{\text{ambiente}})$$

Siendo:

- m_{agua} : Caudal másico de agua [kg/s]
- h : Entalpía del agua [kJ/kg]
- $T_{\text{agua, entrada}}$: Temperatura del agua a la entrada [°C]
- $T_{\text{agua, salida}}$: Temperatura del agua a la salida igual a 65 °C

- P_{ambiente} : Presión ambiente igual a 1 bar
- $Q_{\text{intercambiada}}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua [kW]

En la Figura 85 se representa el caudal de agua a 65 °C que se puede producir en función de la temperatura de red para un caudal de efluente de 34,9 kg/h. Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura de red, el sistema es capaz de producir mayor cantidad de agua a 65 °C, consecuencia a esperar ya que se el salto de temperaturas que se le quiere subir al agua es menor.

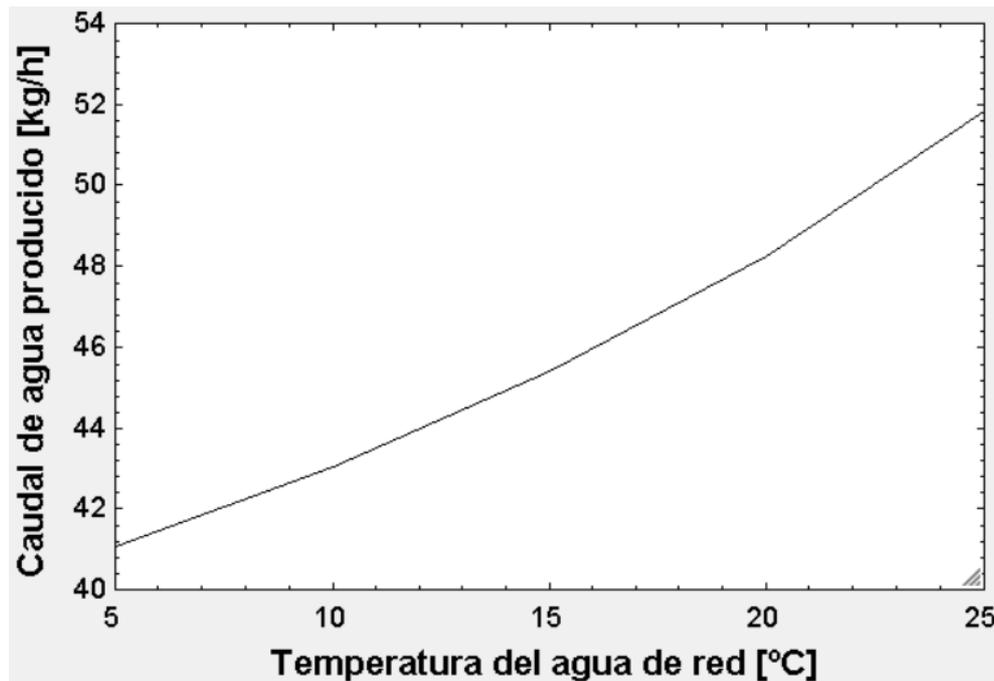


Figura 85. Caudal de agua producido para district heating en función de la temperatura de red

En la Tabla 5 se muestra el resumen de los resultados obtenidos en la simulación. Como se mencionó anteriormente, el caudal de agua producida va aumentando a la par que lo hace la temperatura del agua de red. Sin embargo, el calor cedido va disminuyendo, lo cual es lógico dado que si la diferencia de temperaturas disminuye, el calor intercambiado será menor. Esto es consecuencia de haber supuesto una eficiencia del intercambiador constante. Como consecuencia de esto, la temperatura de salida del efluente también va aumentando conforme aumenta la temperatura del agua de red debido a que se le cede menos calor.

T^a del agua de red [°C]	Caudal de agua producida [kg/h]	$\frac{\text{Caudal de agua}}{\text{Caudal de efluente}}$ [%]	Calor cedido al agua [kW]	T^a de salida del efluente [°C]
5	41,08	117,7	2,86	42,7
10	43,04	123,32	2,75	46,2
15	45,39	130,06	2,64	49,7
20	48,26	138,28	2,52	53,2
25	51,85	148,57	2,41	56,7

Tabla 5. Resultados del district heating

Como conclusión se saca que dado que en la expansión directa del fluido el parámetro que más disminuía era la presión que bajaba desde los casi 250 bar hasta presión ambiente, mientras que la temperatura salía a 119 °C habiendo entrado a 130,6 °C, y que en el district heating lo que más se aprovecha es la temperatura del fluido, se podrían acoplar ambos sistemas y cogenerar, obteniéndose energía eléctrica y energía térmica a baja temperatura.

5.4.3 Generación de vapor

Otra posibilidad que se abre para aprovechar la energía térmica del efluente es generar vapor a baja presión. El vapor que se va a producir va a estar poco sobrecalentado ya que con una temperatura del efluente de 130,6 °C no existe mucho margen de temperatura para sobrecalentarlo. El generador de vapor se va a considerar un intercambiador de calor de doble tubo a contracorriente y se va a dividir en tres partes: economizador, evaporador y sobrecalentador. Se va a suponer un pinch-point de 10 °C y una temperatura de entrada del agua de 30 °C (T_1). Además, se va a considerar que la pérdida de carga en el generador de vapor es despreciable, al igual que las pérdidas de calor, tal y como suele ser habitual en este tipo de simulaciones.

Este método de aprovechamiento de energía térmica podría ser más útil en la industria, donde es común utilizar vapor para aportar energía térmica a ciertos fluidos o procesos, mientras que el district heating está más enfocado al sector residencial.

Como ya se ha comentado se va a dividir el generador de vapor en tres zonas bien definidas: economizador, evaporador y sobrecalentador tal y como se puede observar en la Figura 86. En el economizador se va a elevar la temperatura del agua hasta la temperatura de saturación (T_{sat}). Posteriormente en el evaporador se le va a aportar calor al vapor hasta obtener vapor saturado. Y por último en el sobrecalentador se va a aumentar la temperatura del vapor un poco por encima de la de saturación para que no aparezca humedad en el transporte del vapor por las tuberías debido a las pérdidas de calor.

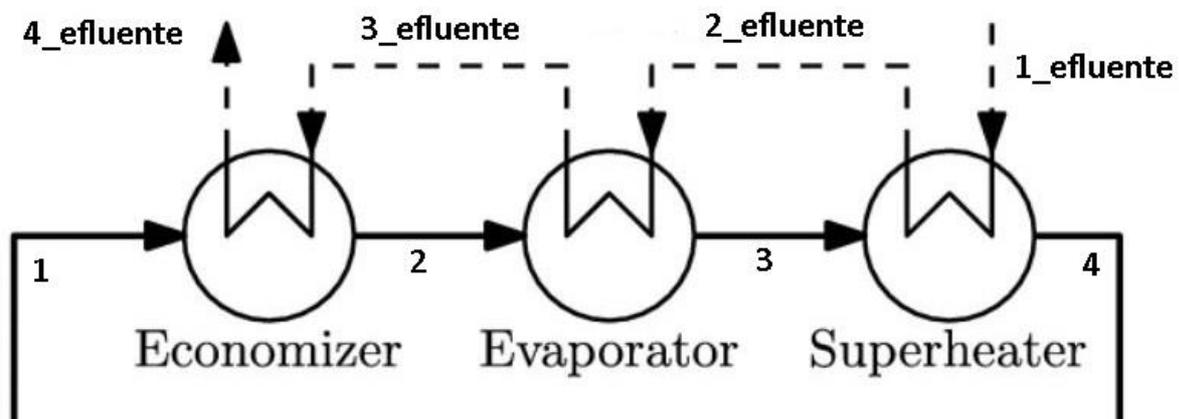


Figura 86. Esquema del generador de vapor [39]

A continuación se detallan las ecuaciones utilizadas para realizar el modelo:

$$Pinch\ point = T_{g2} - T_{sat}$$

Siendo:

- Pinch-point: Parámetro de diseño del generador de vapor igual a la diferencia de temperaturas entre el efluente a la entrada del economizador y la temperatura de saturación del vapor a la presión a la cual se quiere generar [°C]

- T_{g2} : Temperatura del efluente a la entrada del economizador [°C]
- T_{sat} : Temperatura de saturación del vapor a la presión a la cual se quiere generar [°C]

Como el pinch-point se ha fijado en 10 °C, se puede obtener la temperatura del efluente dado que la temperatura de saturación del vapor se obtiene fijando la presión del vapor.

Dado que se conoce el estado del efluente a la entrada del generador de vapor puesto que se ha considerado igual a la salida del precalentador de aire, a continuación se exponen los balances de energía realizados en las diferentes zonas del generador de vapor para obtener el resto de estados de interés:

- Economizador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j (T_{g2}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j (T_{g3}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{economizador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- T_{g2} : Temperatura del efluente a la entrada del economizador [K]
- T_{g3} : Temperatura del efluente a la salida del generador de vapor [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{economizador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el economizador [kW]

Por el lado del vapor:

$$m_{vapor} * h(T_{feedwater}, P_{vapor}) + \dot{Q}_{economizador} = m_{vapor} * h(x = 0, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del agua [kJ/kg]
- $T_{feedwater}$: Temperatura del agua a la entrada del generador de vapor igual a 30 °C [°C]
- x : Título de vapor [%]
- P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
- $Q_{economizador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el economizador [kW]

- Evaporador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j(T_{g1}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j(T_{g2}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{evaporador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- T_{g1} : Temperatura del efluente a la entrada del evaporador [K]
- T_{g2} : Temperatura del efluente a la salida del evaporador [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{evaporador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el evaporador [kW]

Por el lado del vapor:

$$m_{vapor} * h(x = 0, P_{vapor}) + \dot{Q}_{evaporador} = m_{vapor} * h(x = 100, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
 - h : Entalpía del agua [kJ/kg]
 - x : Título de vapor [%]
 - P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
 - $Q_{evaporador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el evaporador [kW]
- Sobrecalentador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j(T_{g0}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j(T_{g1}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{sobrecalentador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- T_{g0} : Temperatura del efluente a la entrada del sobrecalentador [K]
- T_{g1} : Temperatura del efluente a la salida del sobrecalentador [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{sobrecalentador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el sobrecalentador [kW]

Por el lado del vapor:

$$m_{vapor} * h(x = 100, P_{vapor}) + \dot{Q}_{economizador} = m_{vapor} * h(T_{sh}, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del agua [kJ/kg]
- T_{sh} : Temperatura del vapor a la salida del generador de vapor [°C]
- x : Título de vapor [%]
- P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
- $Q_{sobrecalentador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el agua en el sobrecalentador [kW]

Por último hay que decidir el grado de sobrecalentamiento. Este se suele elegir en función de los metros tubería que debe atravesar el vapor hasta su destino en la planta. Dado que no se cuenta con dichos datos, se va a suponer un sobrecalentamiento de 10 °C sobre la temperatura de saturación.

$$T_{sh} = T_{sat} + \text{sobrecalentamiento}$$

Siendo:

- T_{sh} : Temperatura del vapor a la salida del generador de vapor [°C]
- T_{sat} : Temperatura de saturación del vapor a la presión a la cual se quiere generar [°C]

Una vez planteadas las ecuaciones el siguiente paso es elegir la presión a la cual se quiere generar el vapor. A mayor presión de vapor menor sería el caudal que se podría producir, así que se hizo un estudio paramétrico. Los resultados se muestran en la Figura 87. Como se puede observar el caudal máximo que se puede generar a presión atmosférica es 1,1 kg/h, lo cual es una cantidad muy pequeña ya que el pinch-point escogido marca la cantidad de vapor que se puede generar, tal y como se puede observar en la Figura 88 que muestra el diagrama T-Q del generador de vapor. Además, aumentar la temperatura de entrada del agua (T_1) no aumentará el caudal de vapor generado por este se encuentra limitado por el pinch-point.

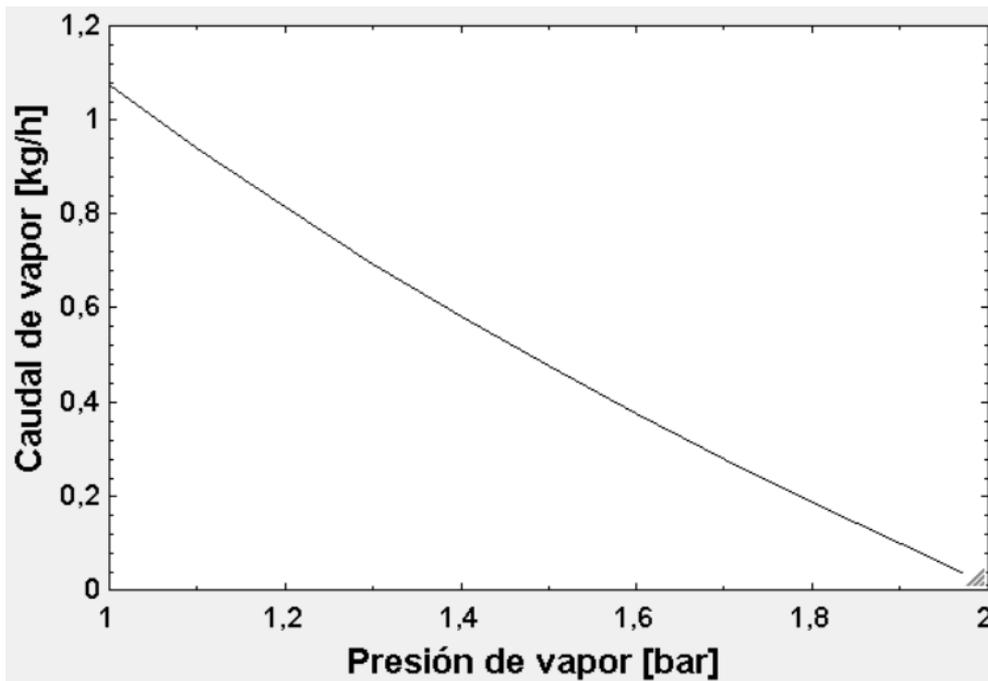


Figura 87. Caudal de vapor generado en función de la presión

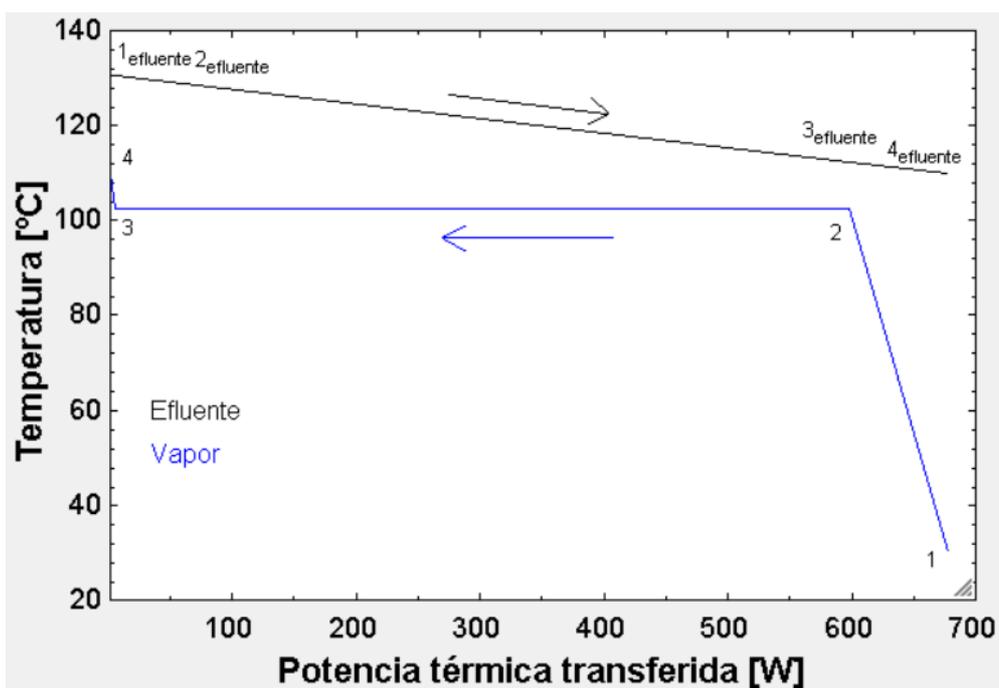


Figura 88. Diagrama T-Q del generador de vapor produciendo vapor sobrecalentado

En la Figura 89 se puede observar como varía el caudal de vapor generado en función del pinch-point. Como era de esperarse el caudal máximo se consigue para el pinch-point más bajo estudiado (5°C) donde el caudal producido a presión atmosférica sería 1,35 kg/h. Este aumento es considerable si se estudia porcentualmente, sin embargo en términos cuantitativos no resulta rentable comparado con el aumento del gasto en el evaporador que supone el reducir el pinch-point.

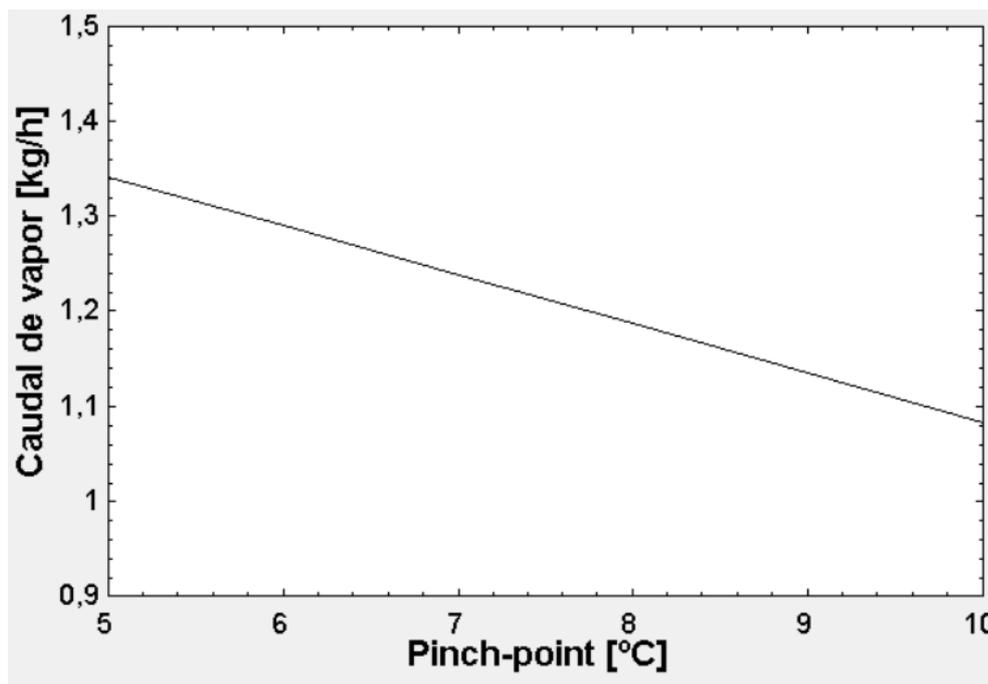


Figura 89. Caudal de vapor en función del pinch-point del evaporador

En la Figura 90 se muestra como sería el diagrama T-Q si se generara vapor saturado en vez de vapor sobrecalentado para la misma presión de 1,1 bar. Para este caso el caudal generado sería 1,2 kg/h, por lo que la diferencia no es muy notable respecto al vapor sobrecalentado. Además, produciendo vapor saturado se aprovecha menos la energía térmica residual del efluente.

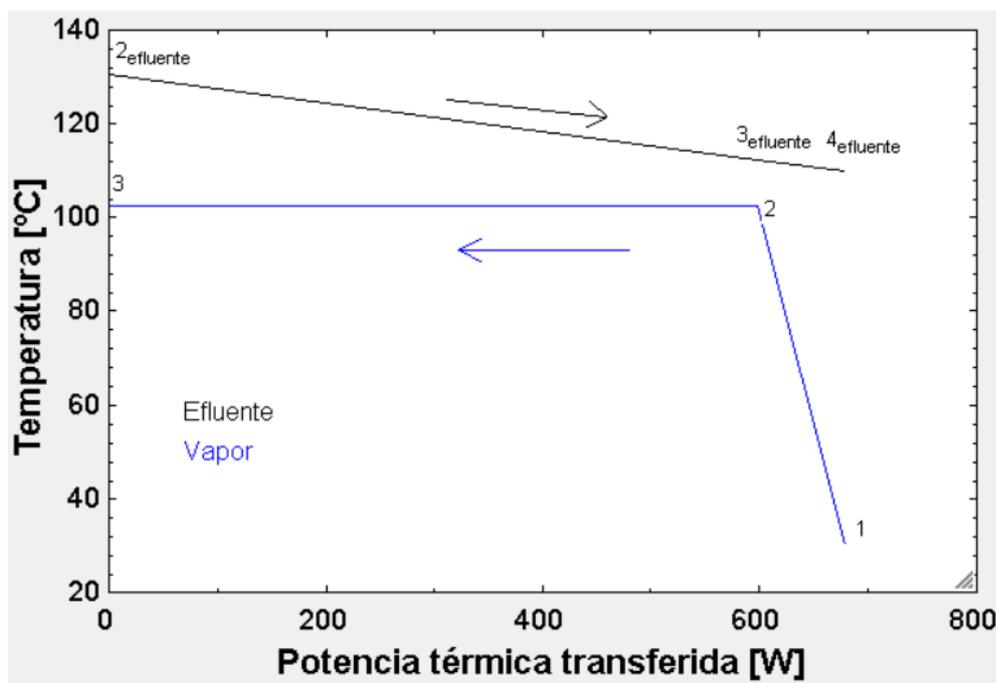


Figura 90. Diagrama T-Q del generador de vapor produciendo vapor saturado

A la vista de los resultados se concluye que la generación de vapor a partir de un efluente a tan baja temperatura no es una alternativa viable para el aprovechamiento energético de una planta de oxidación supercrítica. Para que esta alternativa fuera viable se necesitaría una temperatura mayor del efluente debido a la alta temperatura de saturación del vapor. Debido a estos resultados en el siguiente apartado se va a estudiar

la implementación de un ORC (ciclo orgánico de Rankine) para aprovechar la energía térmica del efluente. Los fluidos que se utilizan en este ciclo tienen una temperatura de saturación considerablemente inferior a la del agua, por lo que es esperable que el caudal de vapor sea considerablemente mayor.

5.4.4 Organic Rankine Cycle (ORC)

El ciclo orgánico de Rankine es un ciclo que se diferencia del ciclo clásico de Rankine en que se genera potencia eléctrica mediante la expansión de un fluido orgánico, a diferencia del ciclo de Rankine convencional que utiliza agua/vapor como fluido de trabajo. La ventaja que tiene este ciclo frente al convencional es que puede usar fuentes de calor a baja temperatura ya que la temperatura de saturación de dichos fluidos es menor que la del vapor. Un intercambiador que transfiera la energía desde el efluente hasta el fluido orgánico de trabajo escogido ocupa el sitio de la caldera en una planta de turbina de vapor convencional.

En la Figura 91 se puede observar un esquema del recorrido que sigue el fluido de trabajo a través de los diferentes equipos de una planta de ORC. El generador de vapor está dividido en economizador, evaporador y sobrecalentador y sería donde se le haría el aporte de calor desde el efluente al fluido orgánico. Después de eso se turbinaría generando una potencia eléctrica. Más adelante se encuentran el desrecalentador y el condensador. Este ciclo requiere de un desrecalentador ya que como se mostrará más adelante el vapor que sale de la turbina es sobrecalentado. El fluido sale de estos equipos como líquido saturado para posteriormente ser bombeado hasta la presión de consigna y volver al generador de vapor.

Como fluido refrigerante se ha elegido el aire ambiente cuya temperatura de entrada se ha supuesto 25 °C. Se ha escogido este fluido en vez del agua que tiene mejores propiedades como fluido caloportador por sencillez de la instalación, de esta forma no es necesaria la implementación de una torre de refrigeración que tendría que ser refrigerada por aire. La desventaja que tiene este sistema es que al tener peor Cp que el agua el caudal que se va a tener que emplear es considerablemente mayor y además el tamaño del intercambiador va a ser más grande que en el caso de la refrigeración húmeda.

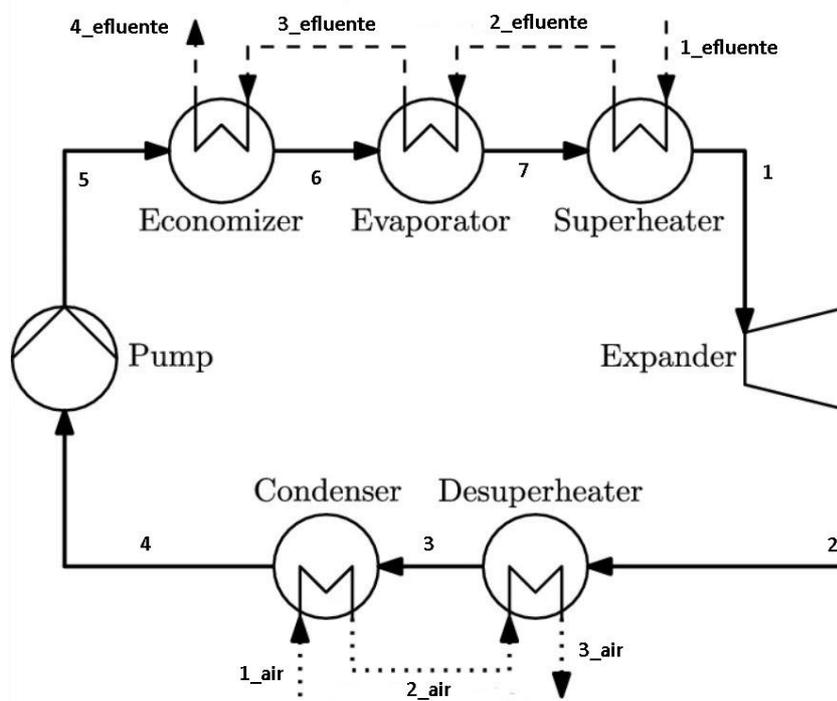


Figura 91. Esquema de componentes de un ORC [39]

Lo primero que se hizo para modelar este ciclo de potencia fue elegir el fluido de trabajo. Los fluidos que se suelen utilizar son similares a los que se usan en tecnologías de refrigeración en la industria. Este tipo de

fluidos se caracterizan por tener temperaturas de saturación muy bajas a presión ambiente, lo cual los hace perfectos para su empleo en ciclos de potencia de cola.

El fluido se suele elegir en función de la temperatura del reservorio de calor. En este caso el reservorio sería el efluente del proceso de oxidación supercrítica y tiene una temperatura de 130,6 °C. El fluido de trabajo escogido fue el R245fa, y la razón para ello fue que al compararse con otros fluidos como el R123 y el n-pentano, el R245fa es el que tiene mayor potencial para aprovechar una fuente de calor a 130,6 °C, tal y como se puede apreciar en la Figura 92 [40]. En esta gráfica se muestra en el eje de abscisas la temperatura del recurso que se quiere aprovechar (para el caso del estudio era una planta geotérmica) y en el eje de ordenadas está representado el desempeño de los 3 fluidos en términos de kg/kWh. Como se puede observar, se ha utilizado el n-pentano como fluido de referencia y se muestra una comparativa con los otros dos fluidos. Se puede apreciar que el R123 trabaja mejor que los otros dos fluidos a temperaturas menores de 100 °C, sin embargo entre los 100 y los 110 °C se cruza con el R245fa que tiene mejor rendimiento en temperaturas superiores. Por otra parte el R245fa funciona peor que el n-pentano hasta que se cruzan entre los 80 y los 90 °C. A la vista de estos resultados se ha elegido el R245fa como fluido de trabajo para utilizar con una fuente de energía térmica a 130,6 °C.

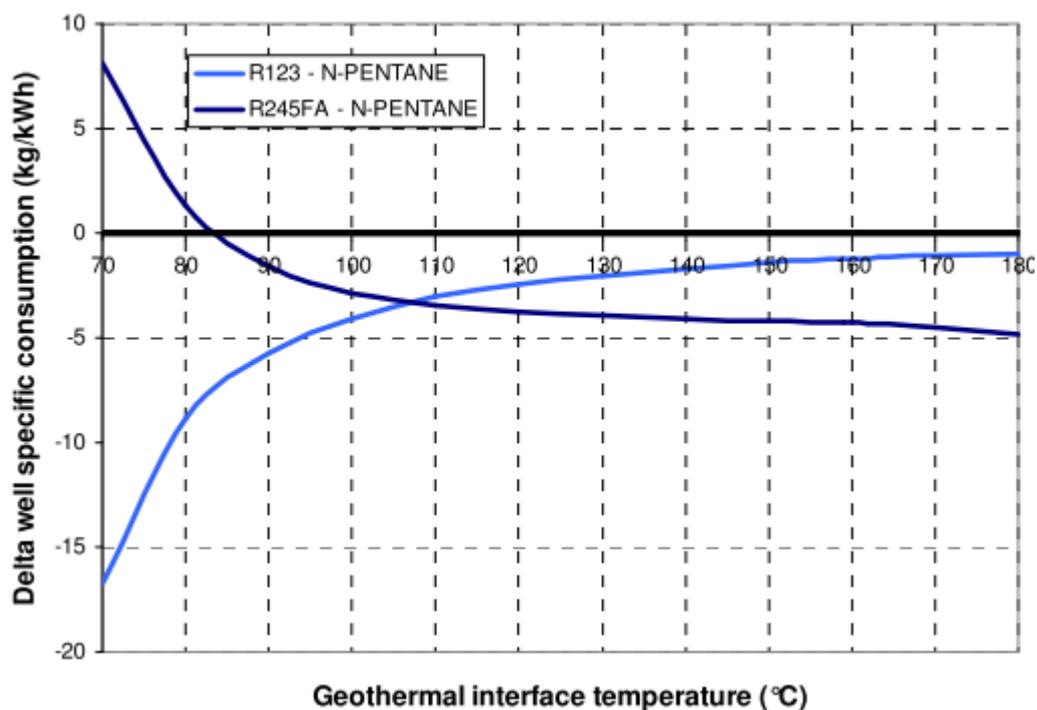


Figura 92. Comparación de fluidos para un ORC [40]

Para la realización del modelo no se han considerado las pérdidas térmicas en los equipos y tampoco las pérdidas de carga, suposición habitual en esta clase de estudios preliminares donde no se busca el resultado más exacto sino el comportamiento general. A continuación se exponen las ecuaciones que se han utilizado para desarrollar el modelo del ORC divididas en los diferentes equipos que lo conforman.

Como se ha mencionado, el generador de vapor se ha dividido en economizador, evaporador y sobrecalentador, mostrándose la evolución de ambos fluidos en la Figura 93.

- Economizador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j (T_{3,efluente}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j (T_{4,efluente}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{economizador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- $T_{3,efluente}$: Temperatura del efluente a la entrada del economizador [K]
- $T_{4,efluente}$: Temperatura del efluente a la salida del generador de vapor [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{economizador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el economizador [kW]

Por el lado del R245fa:

$$m_{vapor} * h(T_5, P_{vapor}) + \dot{Q}_{economizador} = m_{vapor} * h(x = 0, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del R245fa [kJ/kg]
- T_5 : Temperatura del R245fa a la entrada del generador de vapor [K]
- x : Título de vapor [%]
- P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
- $Q_{economizador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el economizador [kW]

- Evaporador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j (T_{2,efluente}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j (T_{3,efluente}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{evaporador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]

- $T_{2,efluente}$: Temperatura del efluente a la entrada del evaporador [K]
- $T_{3,efluente}$: Temperatura del efluente a la salida del evaporador [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{evaporador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el evaporador [kW]

Por el lado del R245fa:

$$m_{vapor} * h(x = 0, P_{vapor}) + \dot{Q}_{evaporador} = m_{vapor} * h(x = 100, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
 - h : Entalpía del R245fa [kJ/kg]
 - x : Título de vapor [%]
 - P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
 - $Q_{evaporador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el evaporador [kW]
- Sobrecalentador

Por el lado del efluente:

$$\sum_j^n (m_j * h_j(T_{1,efluente}, P_{efluente})) = \sum_j^n (m_j * h_j(T_{2,efluente}, P_{efluente})) + \dot{Q}_{saobrecalentador}$$

Siendo:

- m_j : Caudal másico de la especie j [kg/s]
- h_j : Entalpía de la especie j [kJ/kg]
- $T_{1,efluente}$: Temperatura del efluente a la entrada del sobrecalentador [K]
- $T_{2,efluente}$: Temperatura del efluente a la salida del sobrecalentador [K]
- $P_{efluente}$: Presión del efluente supuesta constante e igual a 249,58 bar
- $Q_{sobrecalentador}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el sobrecalentador [kW]

Por el lado del R245fa:

$$m_{vapor} * h(x = 100, P_{vapor}) + \dot{Q}_{economizador} = m_{vapor} * h(T_1, P_{vapor})$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del agua [kJ/kg]

- T_1 : Temperatura del vapor a la salida del generador de vapor [K]
- x : Título de vapor [%]
- P_{vapor} : Presión a la cual se quiere generar el vapor [bar]
- $Q_{\text{sobrecalentador}}$: Calor cedido por el efluente igual al absorbido por el R245fa en el sobrecalentador [kW]

Para resolver el generador de vapor faltan dos ecuaciones, la ecuación del pinch-point y la de la cercanía de temperaturas a la salida del vapor. Se ha supuesto un pinch-point en el evaporador estándar de 10 °C.

$$\text{Pinch point} = T_{3,\text{efluente}} - T_{\text{sat}}$$

Siendo:

- Pinch-point: Parámetro de diseño del generador de vapor igual a la diferencia de temperaturas entre el efluente a la entrada del economizador y la temperatura de saturación del vapor a la presión a la cual se quiere generar [°C]
- $T_{3,\text{efluente}}$: Temperatura del efluente a la entrada del economizador [°C]
- T_{sat} : Temperatura de saturación del vapor a la presión a la cual se quiere generar igual a T_6 y T_7 [°C]

A diferencia del caso de la generación de vapor en el cual se quería producir vapor de agua como fuente para calor de procesos, en este proceso se busca generar vapor sobrecalentado porque el objetivo es turbinarlo y generar energía eléctrica. Por ese motivo se fija una cercanía entre la entrada del efluente y la salida del vapor y no un sobrecalentamiento. En este caso se ha supuesto un approach de 15 °C.

$$T_1 = T_{1,\text{efluente}} - \text{Approach}$$

Siendo:

- T_1 : Temperatura del vapor a la salida del generador de vapor [°C]
- $T_{1,\text{efluente}}$: Temperatura del efluente a la entrada del sobrecalentador [°C]
- Approach: Cercanía de temperaturas entre la entrada del efluente y la salida del vapor [°C]

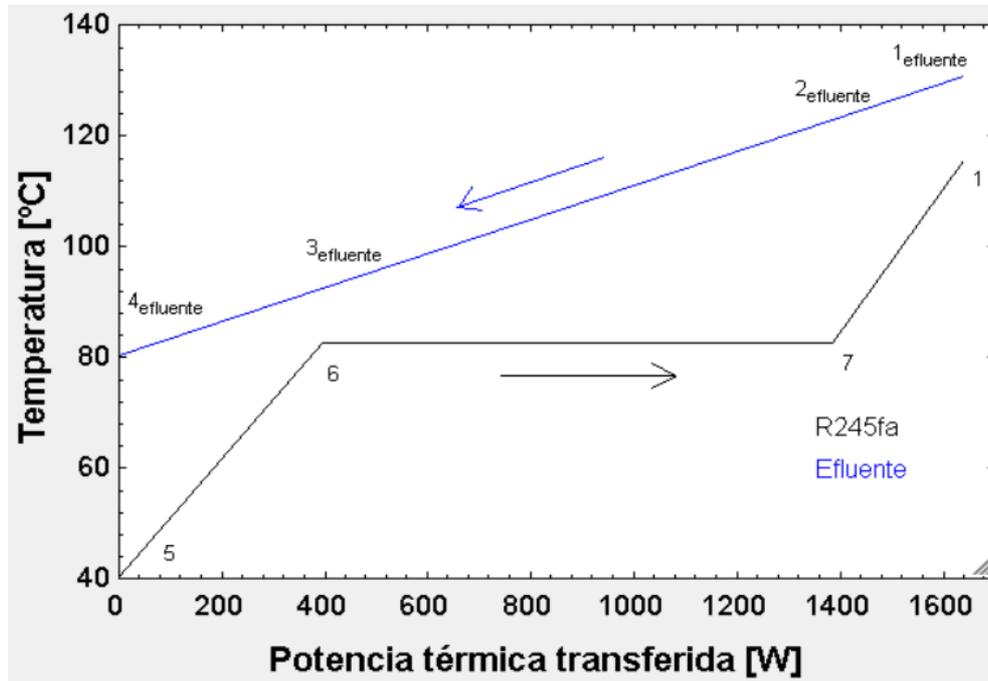


Figura 93. Evolución de los fluidos en el generador de vapor del ORC

Después del generador de vapor el fluido se dirige a la turbina. Para obtener la entalpía a la salida se ha supuesto un rendimiento isentrópico del 80%:

$$\eta_s = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}$$

Siendo:

- η : Rendimiento isentrópico de la turbina supuesto 0,8
- h_1 : Entalpía del vapor [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del vapor tras la expansión [kJ/kg]
- h_{2s} : Entalpía del vapor tras la expansión si la expansión fuera isentrópica [kJ/kg]

Una vez obtenida la entalpía a la salida, el trabajo de la turbina se obtiene con la siguiente expresión:

$$\dot{W} = \dot{m} * (h_1 - h_2)$$

Siendo:

- W : Potencia generada por la turbina [kW]
- m : Caudal másico del vapor [kg/s]
- h_1 : Entalpía del vapor [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del vapor tras la expansión [kJ/kg]

A la salida de la turbina se encuentra una batería de intercambiadores que conforman el desrecalentador y el

condensador. En estos intercambiadores el R245fa pasa de vapor sobrecalentado a líquido saturado. Los balances de energía en los equipos se exponen a continuación:

- Desrecalentador

Por el lado del aire:

$$m_{aire} * h(T_{2,aire}, P_{aire}) + \dot{Q}_{desrecalentador} = m_{aire} * h(T_{3,aire}, P_{aire})$$

Siendo:

- m_{aire} : Caudal másico de aire [kg/s]
- h : Entalpía del aire [kJ/kg]
- $T_{2,aire}$: Temperatura del aire a la entrada del sobrecalentador [K]
- $T_{3,aire}$: Temperatura del aire a la salida del sobrecalentador [K]
- P_{aire} : Presión del aire supuesta constante e igual a 1 bar
- $\dot{Q}_{desrecalentador}$: Calor cedido por el R245fa igual al absorbido por el aire en el sobrecalentador[kW]

Por el lado del R245fa:

$$m_{vapor} * h(T_2, P_{cond}) = m_{vapor} * h(x = 100, P_{cond}) + \dot{Q}_{desrecalentador}$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del R245fa [kJ/kg]
- T_2 : Temperatura del vapor a la entrada del desrecalentador [K]
- x : Título de vapor [%]
- P_{cond} : Presión de condensación del vapor [bar]
- $\dot{Q}_{desrecalentador}$: Calor cedido por el R245fa igual al absorbido por el aire en el desrecalentador [kW]

- Condensador

Por el lado del aire:

$$m_{aire} * h(T_{1,aire}, P_{aire}) + \dot{Q}_{condensador} = m_{aire} * h(T_{2,aire}, P_{aire})$$

Siendo:

- m_{aire} : Caudal másico de aire [kg/s]

- h : Entalpía del aire [kJ/kg]
- $T_{1,aire}$: Temperatura del aire a la entrada del condensador [K]
- $T_{2,aire}$: Temperatura del aire a la salida del condensador [K]
- P_{aire} : Presión del aire supuesta constante e igual a 1 bar
- $Q_{condensador}$: Calor cedido por el R245fa igual al absorbido por el aire en el condensador [kW]

Por el lado del R245fa:

$$m_{vapor} * h(x = 100, P_{cond}) = m_{vapor} * h(x = 0, P_{cond}) + \dot{Q}_{condensador}$$

Siendo:

- m_{vapor} : Caudal másico de vapor [kg/s]
- h : Entalpía del R245fa [kJ/kg]
- x : Título de vapor [%]
- P_{cond} : Presión de condensación del vapor [bar]
- $Q_{condensador}$: Calor cedido por el R245fa igual al absorbido por el aire en el condensador [kW]

Igual que en el caso del generador de vapor, se ha fijado un pinch-point entre la temperatura del aire a la salida del condensador y la entrada del aire a la entrada del condensador. Este pinch-point se ha supuesto de 5°C.

$$Pinch\ point = T_3 - T_{2,aire}$$

Siendo:

- Pinch-point: Parámetro de diseño del condensador [°C]
- T_3 : Temperatura del R245fa a la entrada del condensador [°C]
- $T_{2,aire}$: Temperatura del aire a la salida del condensador [°C]

También se ha supuesto un approach entre la temperatura de saturación del vapor, que coincide con la temperatura de salida del condensador T_4 , y la temperatura de entrada del aire al condensador. Esta cercanía se ha supuesto de 15 °C.

$$T_{sat} = T_{1,aire} + Approach$$

Siendo:

- T_{sat} : Temperatura de saturación del vapor a la presión de condensación igual a T_3 y T_4 [°C]
- $T_{1,aire}$: Temperatura del aire a la entrada del condensador [°C]
- Approach: Cercanía de temperaturas entre la temperatura de saturación del R245fa a la presión de condensación y la temperatura de entrada del aire al condensador [°C]

En la Figura 94 se muestra la evolución de los dos fluidos en el desrecalentador y el condensador.

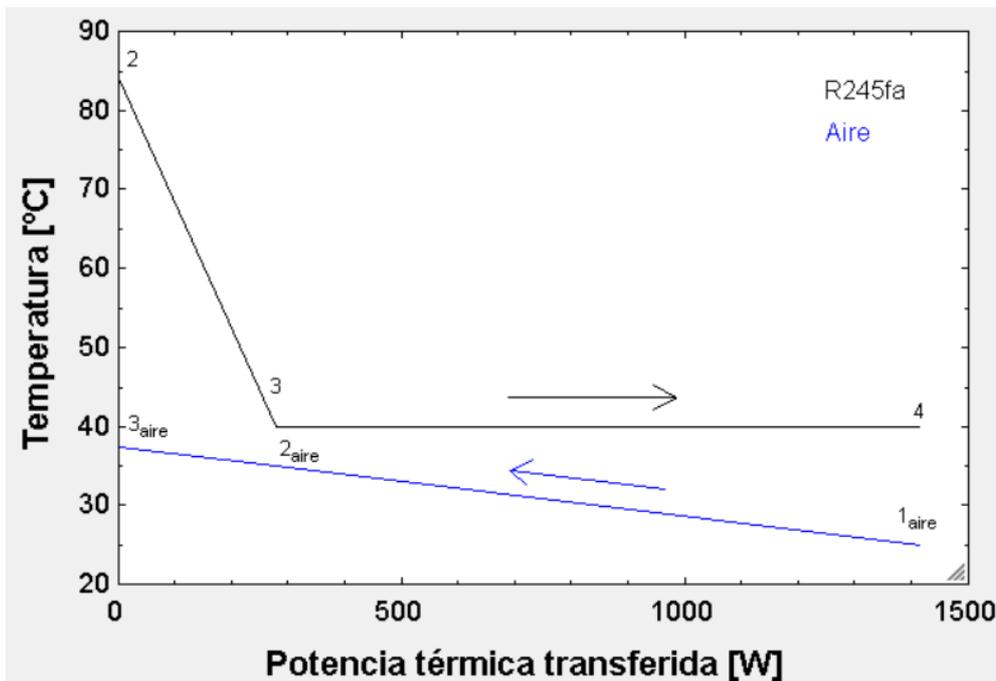


Figura 94. Evolución de los fluidos en el refrigerador del ORC

Para calcular el salto de entalpía en la bomba se ha supuesto un rendimiento isentrópico del 80%.

$$\eta_s = \frac{h_{5s} - h_4}{h_5 - h_4}$$

Siendo:

- η : Rendimiento isentrópico de la bomba supuesto 0,8
- h_4 : Entalpía del R245fa a la entrada de la bomba [kJ/kg]
- h_4 : Entalpía del R245fa a la salida de la bomba [kJ/kg]
- h_{4s} : Entalpía del agua tras a la salida de la bomba si la compresión fuera isentrópica [kJ/kg]

Una vez obtenida la entalpía a la salida, el trabajo que consume la bomba se obtiene con la siguiente expresión:

$$\dot{W} = \dot{m}_{R245fa} * (h_5 - h_4)$$

Siendo:

- W : Potencia consumida por la bomba [kW]
- m_{R245fa} : Caudal másico de R245fa [kg/s]
- h_4 : Entalpía del R245fa a la entrada de la bomba [kJ/kg]
- h_5 : Entalpía del R245fa a la salida de la bomba [kJ/kg]

Se ha observado que la presión de condensación ha venido marcada por la mínima temperatura del foco frío que a su vez venía fijada por la temperatura del aire a la entrada del condensador y la cercanía del intercambiador. En el caso de la presión de alta se ha elegido buscando maximizar la potencia neta de la instalación. El motivo por el que se ha decidido optimizar este parámetro y no el rendimiento del ciclo es porque se trata de un ciclo de cola, y por lo tanto ya no se va a aprovechar más la temperatura del efluente.

La potencia neta se ha calculado como la diferencia entre el trabajo generado en la turbina y el que consume la bomba multiplicada por el caudal másico de R245fa.

$$\dot{W}_{neto} = \dot{m}_{R245fa} * (h_1 - h_2 - (h_5 - h_4))$$

Siendo:

- \dot{W}_{neto} : Potencia neta que produce el ciclo [kW]
- \dot{m}_{R245fa} : Caudal másico de R245fa [kg/s]
- h_1 : Entalpía del R245fa a la salida de la turbina [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del R245fa a la entrada de la turbina [kJ/kg]
- h_5 : Entalpía del R245fa a la salida de la bomba [kJ/kg]
- h_4 : Entalpía del R245fa a la entrada de la bomba [kJ/kg]

En la Figura 95 se muestra el trabajo neto que es capaz de generar el ciclo en función de la presión de vapor vivo. Tal y como se puede observar existe un máximo en la curva. Este máximo se da para una presión de 8,4 bar con el cual el ciclo es capaz de generar 140 W.

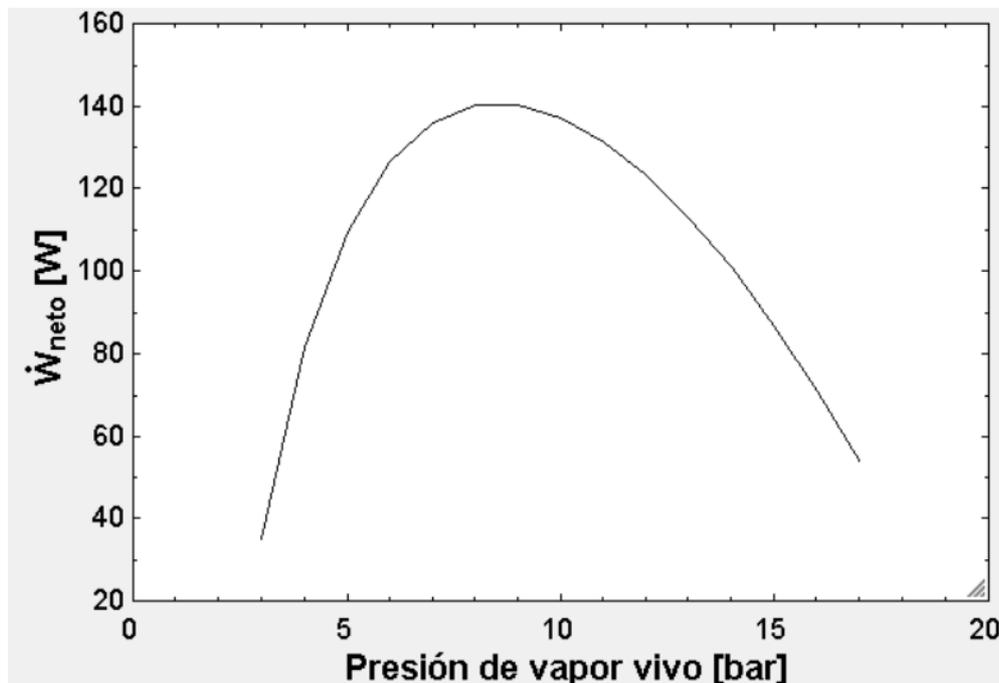


Figura 95. Trabajo neto del ORC en función de la presión de vapor vivo

Tal y como era de esperarse la presión con la cual se obtiene el trabajo neto máximo no coincide con la presión que da el rendimiento máximo del ciclo. Este rendimiento se ha calculado como la potencia específica del

ciclo entre el calor específico aportado al ciclo.

$$\eta_{\text{ciclo}} = \frac{\dot{W}_{\text{neto}}}{\dot{Q}_{\text{aportado}}} = \frac{\dot{m}_{R245fa} * (h_1 - h_2 - (h_5 - h_4))}{\dot{m}_{R245fa} * (h_1 - h_5)}$$

Siendo:

- \dot{W}_{neto} : Potencia neta que produce el ciclo [kW]
- $\dot{Q}_{\text{aportado}}$: Calor aportado al ciclo por el efluente [kW]
- \dot{m}_{R245fa} : Caudal másico de R245fa [kg/s]
- h_1 : Entalpía del R245fa a la salida de la turbina [kJ/kg]
- h_2 : Entalpía del R245fa a la entrada de la turbina [kJ/kg]
- h_4 : Entalpía del R245fa a la entrada de la bomba [kJ/kg]
- h_5 : Entalpía del R245fa a la salida de la bomba [kJ/kg]

En la Figura 96 se muestra que el rendimiento del ciclo aumenta con la presión de vapor vivo. Este comportamiento era de esperarse ya que al tratarse de un ciclo de potencia al aumentar la presión aumenta la temperatura media de aporte de calor, lo que hace que aumente el rendimiento del ciclo.

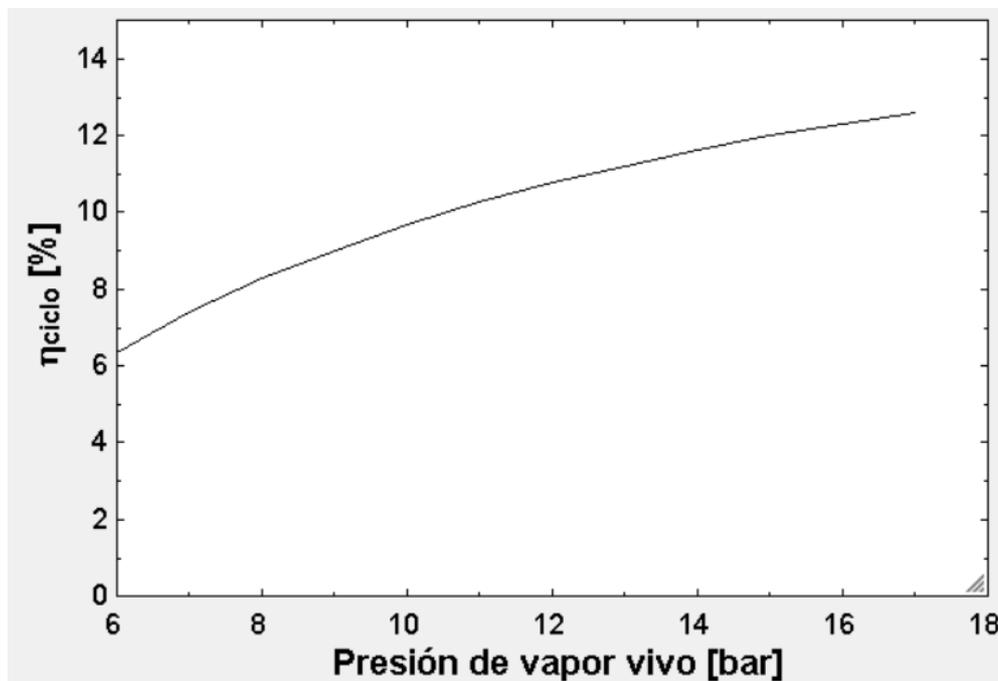


Figura 96. Rendimiento del ciclo en función de la presión de vapor vivo

En la Figura 97 se muestra el diagrama h-s del ciclo y en la Figura 98 se muestra el diagrama T-s. Estos diagramas se han realizado para la presión de vapor vivo óptima del ciclo. Se puede apreciar que el salto entálpico en la turbina es muy pequeño y de ahí que la potencia específica del ciclo sea baja.

Para mejorar el trabajo específico del ciclo se podría disminuir la presión de condensación utilizando vacío como se hace en los ciclos de Rankine convencionales, sin embargo esto requeriría de un sistema para mantener el vacío lo cual es bastante costoso.

Otra diferencia que existe entre el ORC y el ciclo de Rankine convencional es que debido a la forma de la campana que suelen tener estos fluidos, el vapor a la salida de la turbina sale recalentado, por lo que se podría estudiar si sería rentable eliminar el sobrecalentador para ahorrar los gastos de inversión tanto del sobrecalentador como del desrecalentador a cambio de disminuir el salto entálpico en la turbina.

Otra opción podría ser mantener el sobrecalentador y añadir un precalentador que calentara el efluente a la salida de la bomba (punto 5) con el caudal sobrecalentado que sale de la turbina (punto 2). Esta adición disminuiría el salto térmico que tiene que abastecer el efluente en el generador de vapor, pudiéndose entonces calentar un mayor caudal de fluido lo cual haría aumentar la potencia neta de la planta.

Con los 140 W generados se abastecen dos tercios del consumo de la bomba de la planta de OSC. Este porcentaje es un poco menor que el que se conseguía con la expansión directa del efluente. Sin embargo, el ciclo tiene bastante capacidad de mejora considerando todas las opciones que se han comentado en los párrafos anteriores.

Se concluye que este método de aprovechamiento de la energía térmica residual del efluente tiene un gran potencial ya que es capaz de generar energía eléctrica con una fuente de calor a baja temperatura a diferencia del ciclo de Rankine convencional que requiere temperaturas más altas ya que la temperatura de saturación de vapor es más elevada.

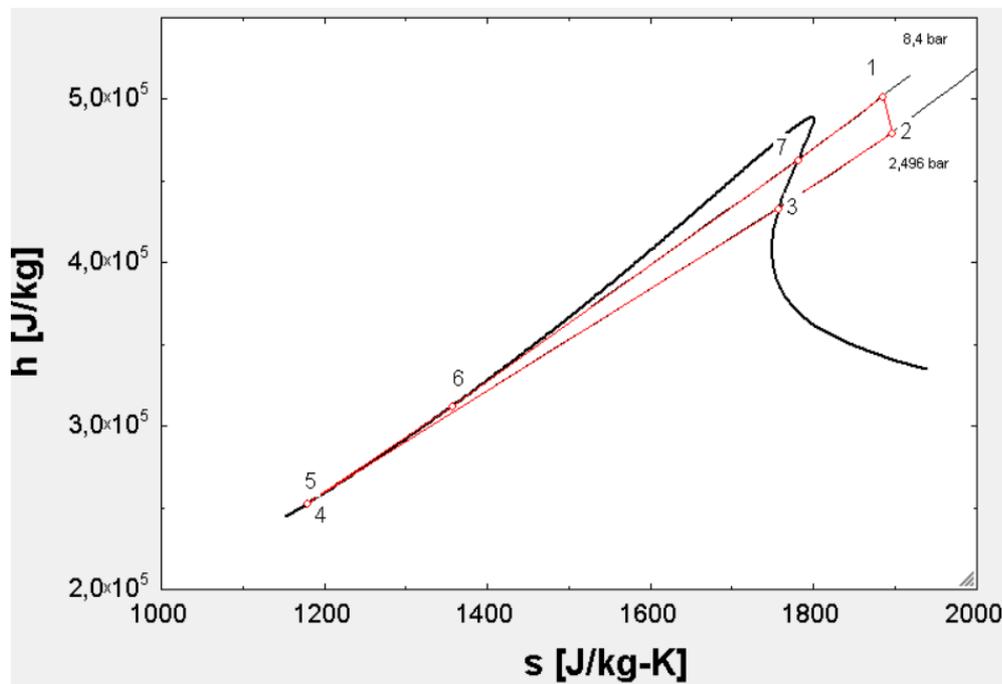


Figura 97. Diagrama h-s del ORC

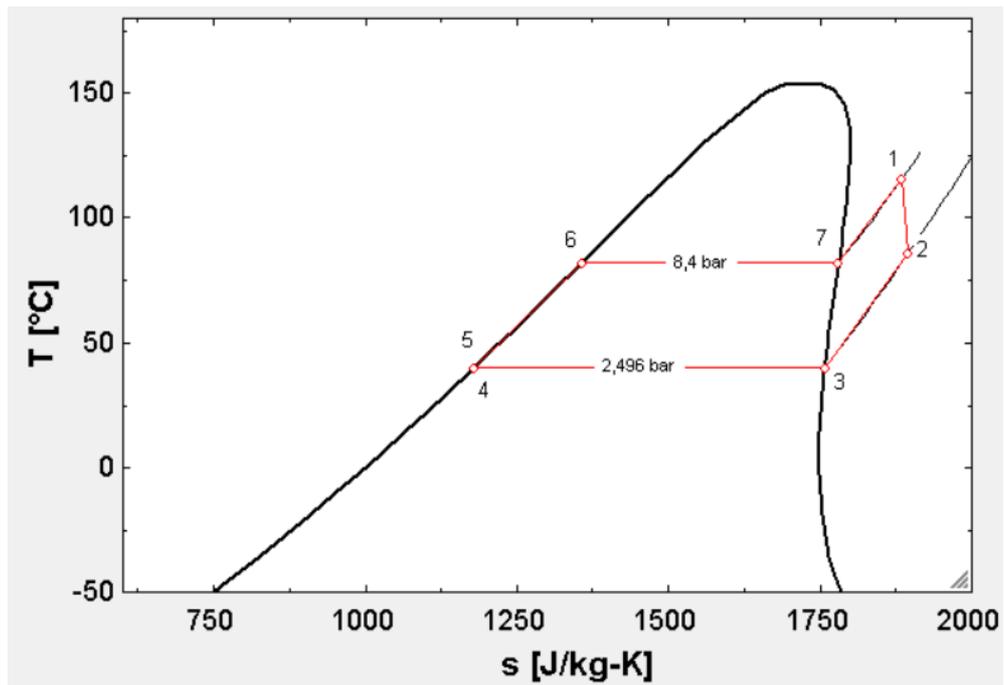


Figura 98. Diagrama T-s del ORC

6 CONCLUSIONES Y DESARROLLOS FUTUROS

Una vez construido el modelo y realizados los análisis previamente expuestos se va a concluir el estudio de viabilidad técnico con un resumen de los resultados obtenidos, así como la identificación de una serie de desarrollos futuros para seguir contribuyendo a la tecnología de la oxidación supercrítica de las aguas residuales.

Revisando la documentación previa se ha comprobado que la tecnología está tendiendo hacia modelos de reactores tubulares porque tienen una configuración más sencilla que los reactores de tipo tanque y además presentan más ventajas con respecto a la eliminación de materia orgánica.

Se han analizado las propiedades del agua supercrítica y se ha constatado que se usa dicha sustancia como medio de la reacción por sus propiedades como disolvente de compuestos orgánicos y gases, existiendo una única fase en estado supercrítico.

Mediante la comparación de los resultados del modelo creado con datos experimentales disponibles en la bibliografía se concluye que el modelado multizona es capaz de reproducir el comportamiento de la OSC de aguas residuales de manera relativamente exacta, por lo que se pueden utilizar esta clase de modelos para predecir los resultados del proceso dadas unas condiciones iniciales sin necesidad de hacer el experimento.

Analizando los resultados de las simulaciones se ha observado que si se aumentaba la temperatura de entrada al reactor también aumentaba la temperatura de salida. Esto ocurría no solo porque la corriente entra a mayor temperatura sino porque también se mejora la conversión y con ello se genera más calor. Sin embargo, a partir de cierta temperatura el aumento que experimenta la conversión no compensa con el aumento de las pérdidas de calor, por lo que la diferencia de temperaturas entre la salida y la entrada empieza a disminuir. Debido a este máximo en la curva se concluye que se debe elegir si se quiere maximizar la conversión o la temperatura de salida para mejorar el aprovechamiento energético.

Otra de las conclusiones que se obtienen de las simulaciones del modelo es que es posible autoabastecer el proceso térmicamente mediante recuperadores de calor del efluente. Este era uno de los objetivos marcados en el alcance y que precede a los métodos de aprovechamiento de la energía residual.

Se ha estudiado la posibilidad de aprovechar la energía térmica para producir ACS y alimentar un sistema de district heating. Esta opción está pensada para abastecer una zona residencial. En el ámbito industrial es más interesante producir vapor saturado para utilizar como calor de procesos.

Si el objetivo es producir energía eléctrica se han analizado la posibilidad de utilizar el efluente como fuente de calor para abastecer un ciclo de Rankine convencional, la expansión directa del efluente y el aprovechamiento de la energía del efluente como fuente de calor de un ciclo orgánico de Rankine (ORC). Se ha calculado que con las condiciones de operación utilizadas no es posible abastecer el consumo eléctrico de la bomba y el compresor con ninguno de estos procesos. Sin embargo, esto no quiere decir que modificando algunos parámetros o con otras configuraciones no sea posible, por lo que concluye que se necesita hacer una mayor investigación sobre el tema.

Uno de los parámetros que dificulta que el proceso sea autónomo eléctricamente mediante alguno de los métodos de producción eléctrica mencionados en el apartado 5 es el exceso de oxígeno. Esto es debido a que se requieren excesos de oxígeno altos para obtener los valores de conversión de materia orgánica deseados. Sin embargo, cuanto mayor es el exceso de oxígeno mayor es la cantidad de nitrógeno que pasa por el compresor,

debido a que se está usando aire ambiente como oxidante. Una posibilidad a desarrollar para disminuir el consumo de la compresión manteniendo niveles altos de conversión es usar oxígeno puro como oxidante.

Una vez dicho esto, se concluye que el proceso de oxidación supercrítica es una tecnología con niveles de conversión de la materia orgánica muy altos, además de ser autónomo térmicamente pero no eléctricamente con las condiciones estudiadas.

7 ANEXOS

7.1 Anexo A: Código del modelo en EES

“Modelo del reactor”

{GEOMETRÍA REACTOR}

long_total=20,67[m]

"conversión=90"

Q_perdido[1]=0

tiempo_residencia[1]=0

codos_reactor=round(long_total/5) {CODOS CADA 5 METROS}

Lcodos_reactor=codos_reactor*diam_i*pi/4

celdas=100

diam_i=12,32e-3[m]

diam_2=19,05e-3 [m]

diam_3=diam_2+2*15e-2 [m]

celdas=long_total/DELTAAlong

area_i=pi*diam_i^2/4

coord_x[1]=0

{TRANSMISIÓN DE CALOR}

rugosidad_abs = 0,025e-3 {m}

h_aire = 5 [W/m^2*K]

Res_4=1/(h_aire*pi*diam_3*DELTAAlong)

{CAUDALES INICIALES}

"exceso_aire=400"

exceso_aire=m_dot_o2[1]/(2,264*m_dot_oil[1])*100

m_dot_agua[1]=24,8/3600 [kg/s]

m_dot_aire=10,1/3600 [kg/s]

m_dot_o2[1]=m_dot_aire*0,23 [kg/s]

m_dot_n2[1]=m_dot_aire*0,77 [kg/s]

m_dot_co2[1]=0 [kg/s]

m_dot_total[1]=m_dot_agua[1]+m_dot_o2[1]+m_dot_n2[1]+m_dot_co2[1]{kg/s}

{ACEITE INICIAL}

dqo_ini=50,55{gr O2/L}

dqo_oil=2,264{gr O2/gr oil}

pc=39,2e6[J/kg]

m_dot_oil[1]=dqo_ini/dqo_oil/1e3*(m_dot_agua[1]/density(Water;P=1;T=298)*1e3){kg/s} {está incluido en m_dot_agua}

{ESTEQUOMETRÍA}

coef_agua=34/4*18/105

coef_o2=39/4*32/105

coef_co2=24/4*44/105

{CONDICIONES DE OPERACIÓN}

temp[1]=430+273 {K}

"temp[1]=Tentrada"

presion[1]=250[bar]

{BUCLE}

duplicate i=1;celdas

tempmedia[i] = (temp[i]+temp[i+1])/2 {K}

presionmedia[i] = (presion[i]+presion[i+1])/2 {bar}

tiempo_residencia[i+1]=tiempo_residencia[i]+tiempo[i]

Q_perdido[i+1]=Q_perdido[i]+Qloss[i] {W}

Q_perdido_especifico[i]=Qloss[i]/DELTAAlong {W/m}

{TIEMPO DE RESIDENCIA}

x_agua[i]=m_dot_agua[i]/m_dot_total[i]

x_o2[i]=m_dot_o2[i]/m_dot_total[i]

x_n2[i]=m_dot_n2[i]/m_dot_total[i]

x_co2[i]=m_dot_co2[i]/m_dot_total[i]

x_oil[i]=m_dot_oil[i]/m_dot_total[i]

densidad[i]=x_agua[i]*density(Water;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_o2[i]*density(oxygen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_n2[i]*density(nitrogen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_co2[i]*density(CarbonDioxide;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])

caudal[i]=m_dot_total[i]/densidad[i]{m3/s}

velocidad[i]=caudal[i]/area_i

tiempo[i]=DELTAAlong/velocidad[i]

{CINÉTICA}

concentracion_o2[i]=(m_dot_o2[i]+m_dot_o2[i+1])/2*1e6/(caudal[i]*1e3){mg/L}

concentracion_oil[i]=(m_dot_oil[i]+m_dot_oil[i+1])/2*1e6/(caudal[i]*1e3){mg/L}

rate_dqo[i]=35*exp(-63000/(8,314*tempmedia[i]))*concentracion_oil[i]*concentracion_o2[i]^0,579{mg O2/(L·s)}

DELTA_oil[i]=rate_dqo[i]*tiempo[i]/dqo_oil/1e6*1e3*caudal[i]{kg/s}

DELTA_oil_kgh[i]=DELTA_oil[i]*3600

{SALIDA}

m_dot_agua[i+1]=m_dot_agua[i]+(coef_agua-1)*DELTA_oil[i] {kg/s}

m_dot_o2[i+1]=m_dot_o2[i]-coef_o2*DELTA_oil[i]{kg/s}

m_dot_n2[i+1]=m_dot_n2[i] {kg/s}

m_dot_co2[i+1]=m_dot_co2[i]+coef_co2*DELTA_oil[i] {kg/s}

m_dot_total[i+1]=m_dot_agua[i+1]+m_dot_o2[i+1]+m_dot_n2[i+1]+m_dot_co2[i+1]{kg/s}

m_dot_oil[i+1]=m_dot_oil[i]-DELTA_oil[i] {kg/s}

{BALANCE DE ENERGÍA}

Qgen[i]=pc*DELTA_oil[i]

Qgen_especifico[i]=pc*DELTA_oil[i]/DELTAAlong

m_dot_agua[i]*(enthalpy(Water;P=presion[i];T=temp[i])-

enthalpy(Water;P=1;T=298))+m_dot_o2[i]*(enthalpy(oxygen;P=presion[i];T=temp[i])-

enthalpy(oxygen;P=1;T=298))+m_dot_n2[i]*(enthalpy(nitrogen;P=presion[i];T=temp[i])-

enthalpy(nitrogen;P=1;T=298))+m_dot_co2[i]*(enthalpy(CarbonDioxide;P=presion[i];T=temp[i])-

enthalpy(CarbonDioxide;P=1;T=298))+Qgen[i]=m_dot_agua[i+1]*(enthalpy(Water;P=presion[i+1];T=temp[i+1])-

enthalpy(Water;P=1;T=298))+m_dot_o2[i+1]*(enthalpy(oxygen;P=presion[i+1];T=temp[i+1])-

enthalpy(oxygen;P=1;T=298))+m_dot_n2[i+1]*(enthalpy(nitrogen;P=presion[i+1];T=temp[i+1])-

enthalpy(nitrogen;P=1;T=298))+m_dot_co2[i+1]*(enthalpy(CarbonDioxide;P=presion[i+1];T=temp[i+1])-

enthalpy(CarbonDioxide;P=1;T=298))+Qloss[i]

{MODELO DE PÉRDIDA DE CARGA}

viscosidad[i]=x_agua[i]*viscosity(Water;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_o2[i]*viscosity(oxygen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_n2[i]*viscosity(nitrogen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_co2[i]*viscosity(CarbonDioxide;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])

Re[i]=densidad[i]*velocidad[i]*diam_i/viscosidad[i]

1/f[i]^0,5=-2*log10((2,51/(Re[i]*f[i]^0,5))+(rugosidad_abs/diam_i/3,71)) {ecuación de Colebrook-White, para Re>2100}

DELTA_P[i]=densidad[i]*f[i]*(DELTAAlong/diam_i)*(velocidad[i]^2)/2*1e-5 {ya está pasado a bares}

presion[i+1]=presion[i]-DELTA_P[i]

{TRANSMISIÓN DE CALOR}

```

k[i]=x_agua[i]*conductivity(Water;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_o2[i]*conductivity(oxygen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_n2[i]*conductivity(nitrogen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_co2[i]*conductivity(CarbonDioxide;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])
cp[i]=x_agua[i]*cp(Water;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_o2[i]*cp(oxygen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_n2[i]*cp(nitrogen;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])+x_co2[i]*cp(CarbonDioxide;P=presionmedia[i];T=tempmedia[i])
Pr[i]=cp[i]*viscosidad[i]/k[i]
h_fluid[i] = ((f[i]/8)*(Re[i]-1000)*Pr[i])/((1+12,7*(f[i]/8)^0,5*(Pr[i]^(2/3)-1))*(k[i]/(diam_i))
Res_1[i]=1/(h_fluid[i]*pi*diam_i*DELTAAlong)
Qloss[i]=1/Res_1[i]*(tempmedia[i]-tempw[i])
Qloss[i]=1/(Res_1[i]+Res_2[i]*(tempmedia[i]-temps[i])
Qloss[i]=1/(Res_1[i]+Res_2[i]+Res_3[i]*(tempmedia[i]-templ[i])
kaisi[i]=Conductivity(Stainless_AISI316; T=(tempw[i]+temps[i])/2)
Res_2[i]=ln(diam_2/diam_i)/(2*pi*kaisi[i]*DELTAAlong)
kinsulate[i]=9e-12*((temps[i]+templ[i])/2)^3+6e-8*((temps[i]+templ[i])/2)^2+4e-5*((temps[i]+templ[i])/2)+0,0674
Res_3[i]=ln(diam_3/diam_2)/(2*pi*kinsulate[i]*DELTAAlong)
Qloss[i]=(1/(Res_1[i]+Res_2[i]+Res_3[i]+Res_4))*(tempmedia[i]-298)

tempmediaaislante[i]=(temps[i]+templ[i])/2

```

```

"Call External_Flow_Cylinder('air_ha'; 298; templ[i]; 1; vel_aire; diam_3; ; h_aire[i]; ; ) {EXPERIMENTO VIENTO ACORDARSE DE MODIFICAR LA RES_4 EN LA ECUACIÓN DE QLOSS}
Res_4[i]=1/(h_aire[i]*pi*diam_3*DELTAAlong)"

```

```

coord_x[i+1]=coord_x[i]+DELTAAlong

```

```

end

```

```

{FIN DEL BUCLE}

```

```

"vel_aire_kmh=vel_aire*3,6"

```

```

x_agua[celdas+1]=m_dot_agua[celdas+1]/m_dot_total[1]
x_o2[celdas+1]=m_dot_o2[celdas+1]/m_dot_total[1]
x_n2[celdas+1]=m_dot_n2[celdas+1]/m_dot_total[1]
x_co2[celdas+1]=m_dot_co2[celdas+1]/m_dot_total[1]
x_oil[celdas+1]=m_dot_oil[celdas+1]/m_dot_total[1]

```

```

conversión=(m_dot_oil[1]-m_dot_oil[celdas+1])/m_dot_oil[1]*100
Qlost=Q_perdido[celdas+1]
Qlost_base=2241
Porcentaje_pérdidas= (Qlost-Qlost_base)/Qlost_base*100
Tiempo_residencia_final = tiempo_residencia[celdas+1]

```

```

Tsalidareactor=temp[celdas+1]-273 {Grados centígrados}
Psalidareactor=presion[celdas+1]-
densidad[celdas]*f[celdas]*(Lcodos_reactor/diam_i)*(velocidad[celdas]^2)/2*1e-5

```

```

diam_ipre=5,5e-3{m}
diam_2pre=9,53e-3{m}
area_ipre=pi*diam_ipre^2/4

```

“Modelo de los precalentadores en la configuración inicial”

```

{PRECALENTAMIENTO DE AIRE}

```

```

{GEOMETRÍA PRECALENTADOR DE AIRE}

```

```

long_air=0,4835{m}
Q_transferido_aire[1]=0
codos_air=round(long_air/5) {CODOS CADA 5 METROS}
Lcodos_air=codos_air*diam_i*pi/4
celdas_air=100

```

celdas_air=long_air/DELTAz
coord_z[1]=0

{CONDICIONES DE CONTORNO}

Tair[celdas_air+1]=30+273
"Tair[1]=Tentrada"
"Tair[1]=430+273"
Pair[1]=250
Tpre2[1]=temp[celdas+1] {K} {residuos del reactor}
Ppre2[1]=Psalidareactor{bar}

{BUCLE}

duplicate z=1;celdas_air
Tpre2media[z]=(Tpre2[z]+Tpre2[z+1])/2
Ppre2media[z]=(Ppre2[z]+Ppre2[z+1])/2
velocidad_pre2[z]=caudal_pre2[z]/area_ipre
caudal_pre2[z]=m_dot_total[1]/densidad_pre2[z]

{PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS}

densidad_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*density(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*density(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*density(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*density(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
k_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*conductivity(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*conductivity(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*conductivity(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*conductivity(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
viscosidad_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*viscosity(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*viscosity(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*viscosity(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*viscosity(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
cp_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*cp(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*cp(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*cp(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*cp(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])

{MODELO DE PÉRDIDA DE CARGA}

1/f_pre2[z]^0,5=-2*log10((2,51/(Re_pre2[z]*f_pre2[z]^0,5))+(rugosidad_abs/diam_ipre/3,71))
DELTA_P_pre2[z]=densidad_pre2[z]*f_pre2[z]*(DELTAz/diam_ipre)*(velocidad_pre2[z]^2)/2*1e-5 {ya está pasado a bares}
Ppre2[z+1]=Ppre2[z]-DELTA_P_pre2[z]

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DE LAS AGUAS RESIDUALES}

Res_1pre2[z]=1/(h_pre2[z]*pi*diam_ipre*DELTAz)
h_pre2[z]=((f_pre2[z]/8)*(Re_pre2[z]-1000)*Pr_pre2[z])/(1+12,7*(f_pre2[z]/8)^0,5*(Pr_pre2[z]^(2/3)-1))*(k_pre2[z]/(diam_ipre))
Re_pre2[z]=densidad_pre2[z]*velocidad_pre2[z]*diam_ipre/viscosidad_pre2[z]
Pr_pre2[z]=cp_pre2[z]*viscosidad_pre2[z]/k_pre2[z]
Res_2pre2[z]=ln(diam_2pre/diam_ipre)/(2*pi*kaisi_pre2[z]*DELTAz)
kaisi_pre2[z]=Conductivity(Stainless_AISI316; T=(Ttubointerior2[z]+Ttuboexterior2[z])/2)
Qpre2[z]=1/Res_1pre2[z]*(Tpre2media[z]-Ttubointerior2[z])
Qpre2[z]=1/(Res_1pre2[z]+Res_2pre2[z])*(Tpre2media[z]-Ttuboexterior2[z])
Res_3pre2[z]=1/(h_air[z]*pi*diam_i*DELTAz)

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DEL AIRE}

Tairmedia[z]=(Tair[z]+Tair[z+1])/2
Pairmedia[z]=(Pair[z]+Pair[z+1])/2
Pair[z]=Pair[z+1]-DELTA_P_air[z]
call
AnnularFlow('air_ha';Tairmedia[z];Pairmedia[z];m_dot_aire;diam_ipre/2;diam_i/2;DELTAz;rugosidad_abs/diam_ipre:h_air[z]; ;DELTA_P_air[z] ; ;)

{BALANCE DE ENERGÍA}

m_dot_aire*enthalpy(air_ha;P=Pair[z];T=Tair[z])=Qpre2[z]+m_dot_aire*enthalpy(Air_ha;P=Pair[z+1];T=Tair[z+1])

$m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre2[z];T=Tpre2[z])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre2[z];T=Tpre2[z])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre2[z];T=Tpre2[z])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre2[z];T=Tpre2[z])=Qpre2[z]+m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre2[z+1];T=Tpre2[z+1])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre2[z+1];T=Tpre2[z+1])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre2[z+1];T=Tpre2[z+1])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre2[z+1];T=Tpre2[z+1])$

$Qpre2[z]=1/(Res_1pre2[z]+Res_2pre2[z]+Res_3pre2[z])*(Tpre2media[z]-Tairmedia[z])$ {W}

$Q_transferido_aire[z+1]=Q_transferido_aire[z]+Qpre2[z]$
 "Q_transferido_espec_aire[z]=Qpre2[z]/DELTAz" {ESTÁ EN EL EES COPIA}

$coord_z[z+1]=coord_z[z]+DELTAz$

end

$Q_precalentador_aire=Q_transferido_aire[celdas_air+1]$ {W}

$Tfluidsalidaprecalentador1=Tpre2[celdas_air+1]-273$ {Grados centígrados} {Temperatura de salida de las aguas residuales del primer precalentador}

$Tairfinal=Tair[1]-273$ {Grados centígrados} {Temperatura de salida del aire}

$Pcompresiónaire=Pair[celdas_air+1]$ {Presión a la que hay que comprimir el aire para que venza la pérdida de carga del precalentador}

$Psalidaprecalentador1=Ppre2[celdas_air+1]-densidad[celdas_air]*f[celdas_air]*(Lcodos_air/diam_ipre)*(velocidad[celdas_air]^2)/2*1e-5$

{PRECALENTAMIENTO DE AGUA}

{GEOMETRÍA PRECALENTADOR DE AGUA}

$long_pre=17,55$ {m}

$Q_transferido[1]=0$

$codos_w=round(long_pre/5)$ {CODOS CADA 5 METROS}

$Lcodos_w=codos_w*diam_ipre*pi/4$

$celdas_pre=100$

$celdas_pre=long_pre/DELTAy$

$coord_y[1]=0$

{CONDICIONES DE CONTORNO}

$Tw[celdas_pre+1]=30+273$ {K} {agua a precalentar}

"Tw[1]=Tentrada"

"Tw[1]=430+273"

$Pw[1]=250$

$Tpre[1]=Tpre2[celdas_air+1]$

$Ppre[1]=Psalidaprecalentador1$

{BUCLE}

duplicate j=1;celdas_pre

$Tpremedia[j]=(Tpre[j]+Tpre[j+1])/2$

$Ppremedia[j]=(Ppre[j]+Ppre[j+1])/2$

$velocidad_pre[j]=caudal_pre[j]/area_ipre$

$caudal_pre[j]=m_dot_total[1]/densidad_pre[j]$

{PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS}

$densidad_pre[j]=x_agua[celdas+1]*density(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*density(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*density(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_co2[celdas+1]*density(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])$

$k_pre[j]=x_agua[celdas+1]*conductivity(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*conductivity(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*conductivity(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_co2[celdas+1]*conductivity(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])$

```

viscosidad_pre[j]=x_agua[celdas+1]*viscosity(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*viscosity(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*viscosity(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_co2[celdas+1]*viscosity(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])
cp_pre[j]=x_agua[celdas+1]*cp(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*cp(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*cp(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_co2[celdas+1]*cp(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])

```

{MODELO DE PÉRDIDA DE CARGA}

```

1/f_pre[j]^0,5=-2*log10((2,51/(Re_pre[j]*f_pre[j]^0,5))+(rugosidad_abs/diam_ipre/3,71))
DELTA_P_pre[j]=densidad_pre[j]*f_pre[j]*(DELTAy/diam_ipre)*(velocidad_pre[j]^2/2*1e-5 {ya está pasado a bares}
Ppre[j+1]=Ppre[j]-DELTA_P_pre[j]

```

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DE LAS AGUAS RESIDUALES}

```

Res_1pre[j]=1/(h_pre[j]*pi*diam_ipre*DELTAy)
h_pre[j]=((f_pre[j]/8)*(Re_pre[j]-1000)*Pr_pre[j])/(1+12,7*(f_pre[j]/8)^0,5*(Pr_pre[j]^(2/3)-1))*(k_pre[j]/(diam_ipre))
Re_pre[j]=densidad_pre[j]*velocidad_pre[j]*diam_ipre/viscosidad_pre[j]
Pr_pre[j]=cp_pre[j]*viscosidad_pre[j]/k_pre[j]
Res_2pre[j]=ln(diam_2pre/diam_ipre)/(2*pi*kaisi_pre[j]*DELTAy)
kaisi_pre[j]=Conductivity(Stainless_AISI316; T=(Ttubointerior[j]+Ttuboexterior[j])/2)
Qpre[j]=1/Res_1pre[j]*(Tpremedia[j]-Ttubointerior[j])
Qpre[j]=1/(Res_1pre[j]+Res_2pre[j]*(Tpremedia[j]-Ttuboexterior[j]))
Res_3pre[j]=1/(h_w[j]*pi*diam_i*DELTAy)

```

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DEL AGUA}

```

Twmedia[j]=(Tw[j]+Tw[j+1])/2
Pwmedia[j]=(Pw[j]+Pw[j+1])/2
Pw[j]=Pw[j+1]-DELTAP_w[j]
call
AnnularFlow('Water';Twmedia[j];Pwmedia[j];m_dot_agua[1];diam_ipre/2;diam_i/2;DELTAy;rugosidad_abs/diam_ipre:h_w[j]; ;DELTAP_w[j]; ;f_w[j] ;Re_w[j] )
DELTAP_w[j]*1e5=densidad_w[j]*f_w[j]*(DELTAy/(diam_ipre+diam_i))*(velocidad_w[j]^2)/2
densidad_w[j]=density(water;T=Twmedia[j];P=Pwmedia[j])

```

```

estado_efluente_prec[j]=Phase$(water;T=Tpremedia[j];P=Ppremedia[j])
cp_w[j]=cp(water;T=Twmedia[j];P=Pwmedia[j])
estado_agua_prec[j]=Phase$(water;T=Twmedia[j];P=Pwmedia[j])

```

```

DELTAT_w[j]=(Tw[j]-Tw[j+1])/DELTAy {K/m}

```

{BALANCE DE ENERGÍA}

```

m_dot_agua[1]*enthalpy(Water;P=Pw[j];T=Tw[j])=Qpre[j]+m_dot_agua[1]*enthalpy(Water;P=Pw[j+1];T=Tw[j+1])

```

```

m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[j];T=Tpre[j])=Qpre[j]+m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])

```

```

Qpre[j]=1/(Res_1pre[j]+Res_2pre[j]+Res_3pre[j]*(Tpremedia[j]-Twmedia[j])) {W}

```

```

Q_transferido[j+1]=Q_transferido[j]+Qpre[j]

```

```

coord_y[j+1]=coord_y[j]+DELTAy

```

```

end

```

```

Twfinal=Tw[1]-273 {Grados centígrados}

```

Tfluidfinal=Tpre[celdas_pre+1]-273 {Grados centígrados} {Temperatura de salida de las aguas residuales}

Pbombeowater=Pw[celdas_pre+1] {Presión a la que hay que bombear el agua para que venza la pérdida de carga del precalentador}

Pfluidsalida=Ppre[celdas_pre+1]-
densidad[celdas_pre]*f[celdas_pre]*(Lcodos_w/diam_ipre)*(velocidad[celdas_pre]^2)/2*1e-5 {Presión de salida de las aguas residuales}

Q_precalentador_agua=Q_transferido[celdas_pre+1] {W}

m_dot_agua[1]*enthalpy(water;P=250;T=Tw[1])+m_dot_aire*enthalpy(air_ha;P=250;T=Tair[1])=m_dot_a
gua[1]*enthalpy(water;P=250;T=Tentrada)+m_dot_aire*enthalpy(air_ha;P=250;T=Tentrada)

estado_efluente_salida\$=Phase\$(Water;T=Tpre[celdas_pre+1];P=Ppre[celdas_pre+1])

estado_efluente_entrada\$=Phase\$(Water;T=Tpre[1];P=Ppre[1])

estado_agua_salida\$=Phase\$(Water;T=Tw[1];P=Pw[1])

estado_agua_entrada\$=Phase\$(Water;T=Tw[celdas_pre+1];P=Pw[celdas_pre+1])

“Modelo de los precalentadores en la configuración modificada”

{PRECALENTAMIENTO DE AGUA}

{GEOMETRÍA PRECALENTADOR DE AGUA}

long_pre=15,06 {m}

Q_transferido[1]=0

codos_w=round(long_pre/5) {CODOS CADA 5 METROS}

Lcodos_w=codos_w*diam_ipre*pi/4

celdas_pre=100

celdas_pre=long_pre/DELTAy

coord_y[1]=0

{CONDICIONES DE CONTORNO}

Tw[celdas_pre+1]=30+273 {K} {agua a precalentar}

"Tw[1]=430+273"

Pw[1]=250

Tpre[1]=temp[celdas+1]

Ppre[1]=Psalidareactor

{BUCLE}

duplicate j=1;celdas_pre

Tpremedia[j]=(Tpre[j]+Tpre[j+1])/2

Ppremedia[j]=(Ppre[j]+Ppre[j+1])/2

velocidad_pre[j]=caudal_pre[j]/area_ipre

caudal_pre[j]=m_dot_total[1]/densidad_pre[j]

{PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS}

densidad_pre[j]=x_agua[celdas+1]*density(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*densi
ty(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*density(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedi
a[j])+x_co2[celdas+1]*density(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])

k_pre[j]=x_agua[celdas+1]*conductivity(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*conducti
vity(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*conductivity(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tr
emedia[j])+x_co2[celdas+1]*conductivity(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])

viscosidad_pre[j]=x_agua[celdas+1]*viscosity(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*vis
cosity(oxygen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*viscosity(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tr
emedia[j])+x_co2[celdas+1]*viscosity(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])

cp_pre[j]=x_agua[celdas+1]*cp(Water;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_o2[celdas+1]*cp(oxygen;P=Ppr
emedia[j];T=Tpremedia[j])+x_n2[celdas+1]*cp(nitrogen;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])+x_co2[celdas+1]
*cp(CarbonDioxide;P=Ppremedia[j];T=Tpremedia[j])

{MODELO DE PÉRDIDA DE CARGA}

1/f_pre[j]^0,5=-2*log10((2,51/(Re_pre[j]*f_pre[j]^0,5))+(rugosidad_abs/diam_ipre/3,71))

DELTA_P_pre[j]=densidad_pre[j]*f_pre[j]*(DELTAy/diam_ipre)*(velocidad_pre[j]^2)/2*1e-5 {ya está pasado a bares}
 Ppre[j+1]=Ppre[j]-DELTA_P_pre[j]

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DE LAS AGUAS RESIDUALES}

Res_1pre[j]=1/(h_pre[j]*pi*diam_ipre*DELTAy)
 h_pre[j]=((f_pre[j]/8)*(Re_pre[j]-1000)*Pr_pre[j])/(1+12,7*(f_pre[j]/8)^0,5*(Pr_pre[j]^(2/3)-1))*(k_pre[j]/(diam_ipre))
 Re_pre[j]=densidad_pre[j]*velocidad_pre[j]*diam_ipre/viscosidad_pre[j]
 Pr_pre[j]=cp_pre[j]*viscosidad_pre[j]/k_pre[j]
 Res_2pre[j]=ln(diam_2pre/diam_ipre)/(2*pi*kaisi_pre[j]*DELTAy)
 kaisi_pre[j]=Conductivity(Stainless_AISI316; T=(Ttubointerior[j]+Ttuboexterior[j])/2)
 Qpre[j]=1/Res_1pre[j]*(Tpremedia[j]-Ttubointerior[j])
 Qpre[j]=1/(Res_1pre[j]+Res_2pre[j])*(Tpremedia[j]-Ttuboexterior[j])
 Res_3pre[j]=1/(h_w[j]*pi*diam_i*DELTAy)

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DEL AGUA}

Twmedia[j]=(Tw[j]+Tw[j+1])/2
 Pwmedia[j]=(Pw[j]+Pw[j+1])/2
 Pw[j]=Pw[j+1]-DELTA_P_w[j]
 call
 AnnularFlow('Water';Twmedia[j];Pwmedia[j];m_dot_agua[1];diam_ipre/2;diam_i/2;DELTAy;rugosidad_abs/diam_ipre:h_w[j]; ;DELTA_P_w[j]; ;f_w[j]; ;Re_w[j])
 DELTA_P_w[j]*1e5=densidad_w[j]*f_w[j]*(DELTAy/(diam_ipre+diam_i))*(velocidad_w[j]^2)/2
 densidad_w[j]=density(water;T=Twmedia[j];P=Pwmedia[j])

cp_w[j]=cp(water;T=Twmedia[j];P=Pwmedia[j])
 DELTA_T_w[j]=Tw[j]-Tw[j+1]

{BALANCE DE ENERGÍA}

m_dot_agua[1]*enthalpy(Water;P=Pw[j];T=Tw[j])=Qpre[j]+m_dot_agua[1]*enthalpy(Water;P=Pw[j+1];T=Tw[j+1])

m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[j];T=Tpre[j])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[j];T=Tpre[j])=Qpre[j]+m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[j+1];T=Tpre[j+1])

Qpre[j]=1/(Res_1pre[j]+Res_2pre[j]+Res_3pre[j])*(Tpremedia[j]-Twmedia[j]) {W}

Q_transferido[j+1]=Q_transferido[j]+Qpre[j]

coord_y[j+1]=coord_y[j]+DELTAy

end

Twfinal=Tw[1]-273 {Grados centígrados}
 Pbombeowater=Pw[celdas_pre+1] {Presión a la que hay que bombear el agua para que venza la pérdida de carga del precalentador}

Tfluidsalidaprecalentador1=Tpre[celdas_pre+1]-273 {Grados centígrados} {Temperatura de salida de las aguas residuales del primer precalentador}
 Psalidaprecalentador1=Ppre[celdas_pre+1]-densidad[celdas_pre]*f[celdas_pre]*(Lcodos_w/diam_ipre)*(velocidad[celdas_pre]^2)/2*1e-5

Q_precalentador_agua=Q_transferido[celdas_pre+1] {W}

{PRECALENTAMIENTO DE AIRE}

{GEOMETRÍA PRECALENTADOR DE AIRE}

```

long_air=1,5{m}
Q_transferido_aire[1]=0
codos_air=round(long_air/5) {CODOS CADA 5 METROS}
Lcodos_air=codos_air*diam_i*pi/4
celdas_air=100
celdas_air=long_air/DELTAz
coord_z[1]=0

```

{CONDICIONES DE CONTORNO}

```

Tair[celdas_air+1]=30+273
"Tair[1]=130+273"
Pair[1]=250
Tpre2[1]=Tpre[celdas_pre+1] {K} {residuos del reactor}
Ppre2[1]=Psalidaprecalentador1{bar}

```

{BUCLE}

```

duplicate z=1;celdas_air
Tpre2media[z]=(Tpre2[z]+Tpre2[z+1])/2
Ppre2media[z]=(Ppre2[z]+Ppre2[z+1])/2
velocidad_pre2[z]=caudal_pre2[z]/area_ipre
caudal_pre2[z]=m_dot_total[1]/densidad_pre2[z]

```

{PROPIEDADES DE LOS RESIDUOS}

```

densidad_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*density(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*
density(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*density(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=
Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*density(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
k_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*conductivity(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*con
ductivity(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*conductivity(nitrogen;P=Ppre2medi
a[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*conductivity(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
viscosidad_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*viscosity(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+
1]*viscosity(oxygen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*viscosity(nitrogen;P=Ppre2medi
a[z];T=Tpre2media[z])+x_co2[celdas+1]*viscosity(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])
cp_pre2[z]=x_agua[celdas+1]*cp(Water;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_o2[celdas+1]*cp(oxygen;
P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_n2[celdas+1]*cp(nitrogen;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])+x_
co2[celdas+1]*cp(CarbonDioxide;P=Ppre2media[z];T=Tpre2media[z])

```

{MODELO DE PÉRDIDA DE CARGA}

```

1/f_pre2[z]^0,5=-2*log10((2,51/(Re_pre2[z]*f_pre2[z]^0,5))+(rugosidad_abs/diam_ipre/3,71))
DELTA_P_pre2[z]=densidad_pre2[z]*f_pre2[z]*(DELTAz/diam_ipre)*(velocidad_pre2[z]^2)/2*1e-5 {ya
está pasado a bares}
Ppre2[z+1]=Ppre2[z]-DELTA_P_pre2[z]

```

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DE LAS AGUAS RESIDUALES}

```

Res_1pre2[z]=1/(h_pre2[z]*pi*diam_ipre*DELTAz)
h_pre2[z]=((f_pre2[z]/8)*(Re_pre2[z]-1000)*Pr_pre2[z])/(1+12,7*(f_pre2[z]/8)^0,5*(Pr_pre2[z]^(2/3)-
1))*(k_pre2[z]/(diam_ipre))
Re_pre2[z]=densidad_pre2[z]*velocidad_pre2[z]*diam_ipre/viscosidad_pre2[z]
Pr_pre2[z]=cp_pre2[z]*viscosidad_pre2[z]/k_pre2[z]
Res_2pre2[z]=ln(diam_2pre/diam_ipre)/(2*pi*kaisi_pre2[z]*DELTAz)
kaisi_pre2[z]=Conductivity(Stainless_AISI316; T=(Ttubointerior2[z]+Ttuboexterior2[z])/2)
Qpre2[z]=1/Res_1pre2[z]*(Tpre2media[z]-Ttubointerior2[z])
Qpre2[z]=1/(Res_1pre2[z]+Res_2pre2[z]*(Tpre2media[z]-Ttuboexterior2[z]))
Res_3pre2[z]=1/(h_air[z]*pi*diam_i*DELTAz)

```

{COEFICIENTE DE PELÍCULA DEL AIRE}

```

Tairmedia[z]=(Tair[z]+Tair[z+1])/2
Pairmedia[z]=(Pair[z]+Pair[z+1])/2
Pair[z]=Pair[z+1]-DELTA_P_air[z]
call
AnnularFlow('air_ha';Tairmedia[z];Pairmedia[z];m_dot_aire;diam_ipre/2;diam_i/2;DELTAz;rugosidad_abs/
diam_ipre;h_air[z]; ;DELTA_P_air[z] ; ; )

```

{BALANCE DE ENERGÍA}

$m_{\text{dot_aire}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; P=P_{\text{air}}[z]; T=T_{\text{air}}[z]) = Q_{\text{pre2}}[z] + m_{\text{dot_aire}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; P=P_{\text{air}}[z+1]; T=T_{\text{air}}[z+1])$

$m_{\text{dot_agua}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{pre2}}[z]; T=T_{\text{pre2}}[z]) + m_{\text{dot_o2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{oxygen}; P=P_{\text{pre2}}[z]; T=T_{\text{pre2}}[z]) + m_{\text{dot_n2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{nitrogen}; P=P_{\text{pre2}}[z]; T=T_{\text{pre2}}[z]) + m_{\text{dot_co2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{carbondioxide}; P=P_{\text{pre2}}[z]; T=T_{\text{pre2}}[z]) = Q_{\text{pre2}}[z] + m_{\text{dot_agua}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{pre2}}[z+1]; T=T_{\text{pre2}}[z+1]) + m_{\text{dot_o2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{oxygen}; P=P_{\text{pre2}}[z+1]; T=T_{\text{pre2}}[z+1]) + m_{\text{dot_n2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{nitrogen}; P=P_{\text{pre2}}[z+1]; T=T_{\text{pre2}}[z+1]) + m_{\text{dot_co2}}[celdas+1] \cdot \text{enthalpy}(\text{carbondioxide}; P=P_{\text{pre2}}[z+1]; T=T_{\text{pre2}}[z+1])$

$Q_{\text{pre2}}[z] = 1 / (\text{Res_1pre2}[z] + \text{Res_2pre2}[z] + \text{Res_3pre2}[z]) \cdot (T_{\text{pre2media}}[z] - T_{\text{airmedia}}[z])$ {W}

$Q_{\text{transferido_aire}}[z+1] = Q_{\text{transferido_aire}}[z] + Q_{\text{pre2}}[z]$

$\text{coord_z}[z+1] = \text{coord_z}[z] + \text{DELTA}z$

end

$Q_{\text{precalentador_aire}} = Q_{\text{transferido_aire}}[celdas_air+1]$ {W}

$T_{\text{airfinal}} = T_{\text{air}}[1] - 273$ {Grados centígrados} {Temperatura de salida del aire}

$P_{\text{compresiónaire}} = P_{\text{air}}[celdas_air+1]$ {Presión a la que hay que comprimir el aire para que venza la pérdida de carga del precalentador}

$P_{\text{fluidsalida}} = P_{\text{pre2}}[celdas_air+1] - \text{densidad}[celdas_air] \cdot f[celdas_air] \cdot (L_{\text{codos_air}} / \text{diam_ipre}) \cdot (\text{velocidad}[celdas_air]^2) / 2 \cdot 1e-5$ {Presión de salida de las aguas residuales}

$T_{\text{fluidfinal}} = T_{\text{pre2}}[celdas_air+1] - 273$ {Grados centígrados} {Temperatura de salida de las aguas residuales}

$m_{\text{dot_agua}}[1] \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=250; T=T_w[1]) + m_{\text{dot_aire}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; P=250; T=T_{\text{air}}[1]) = m_{\text{dot_agua}}[1] \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=250; T=T_{\text{entrada}}) + m_{\text{dot_aire}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; P=250; T=T_{\text{entrada}})$

$\text{estado_efluente_salida} = \text{Phase}(\text{Water}; T=T_{\text{pre}}[celdas_pre+1]; P=P_{\text{pre}}[celdas_pre+1])$

$\text{estado_efluente_entradapreagua} = \text{Phase}(\text{Water}; T=T_{\text{pre}}[1]; P=P_{\text{pre}}[1])$

$\text{estado_agua_salida} = \text{Phase}(\text{Water}; T=T_w[1]; P=P_w[1])$

$\text{estado_agua_entradapreagua} = \text{Phase}(\text{Water}; T=T_w[celdas_pre+1]; P=P_w[celdas_pre+1])$

“Consumos eléctricos”

{CONSUMO BOMBA}

$\text{rend_bomba} = 0,8$

$\text{rend_bomba} = (\text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{bombeowater}}; s=\text{entropy}(\text{water}; T=298; P=1)) - \text{enthalpy}(\text{water}; T=298; P=1)) / (h2_bombeo - \text{enthalpy}(\text{water}; T=298; P=1))$

$W_{\text{dot_bomba}} = m_{\text{dot_agua}}[1] \cdot (h2_bombeo - \text{enthalpy}(\text{water}; P=1; T=298))$

$T_{\text{agua_compre}} = \text{temperature}(\text{water}; P=P_{\text{bombeowater}}; h=h2_bombeo)$

$h_{\text{bomb}}[1] = \text{enthalpy}(\text{water}; T=298; P=1)$

$h_{\text{bomb}}[2] = \text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{bombeowater}}; s=\text{entropy}(\text{water}; T=298; P=1))$

$h_{\text{bomb}}[4] = \text{enthalpy}(\text{water}; T=298; P=1)$

$h_{\text{bomb}}[5] = h2_bombeo$

$s_{\text{bomb}}[1] = \text{entropy}(\text{water}; T=298; P=1)$

$s_{\text{bomb}}[2] = s_{\text{bomb}}[1]$

$s_{\text{bomb}}[4] = \text{entropy}(\text{water}; T=298; P=1)$

$s_{\text{bomb}}[5] = \text{entropy}(\text{water}; h=h2_bombeo; P=250)$

{CONSUMO COMPRESOR}

rend_comp=0,8

rend_comp=(enthalpy(air_ha;P=Pcompresiónaire;s=entropy(air_ha;T=303;P=1))-
enthalpy(air_ha;T=303;P=1))/(h2_compresión-enthalpy(air_ha;T=303;P=1))
W_dot_compresor=m_dot_aire*(h2_compresión-enthalpy(air_ha;P=1;T=303))
T_comp_1etapa=temperature(air_ha;P=Pcompresiónaire;h=h2_compresión)

{CONSUMO COMPRESOR2}

h_comp[1]=enthalpy(air_ha;T=303;P=1)
h_comp[2]=h2_compresión_1etapa
h_comp[3]=enthalpy(air_ha;T=303;P=6,3)
h_comp[4]=h2_compresión_2etapa
h_comp[5]=enthalpy(air_ha;T=303;P=39,69)
h_comp[6]=h2_compresión_3etapa
h_comp[7]=enthalpy(air_ha;T=303;P=250)

s_comp[1]=entropy(air_ha;T=303;P=1)
s_comp[2]=entropy(air_ha;P=6,3;h=h2_compresión_1etapa)
s_comp[3]=entropy(air_ha;T=303;P=6,3)
s_comp[4]=entropy(air_ha;P=39,69;h=h2_compresión_2etapa)
s_comp[5]=entropy(air_ha;T=303;P=39,69)
s_comp[6]=entropy(air_ha;P=250;h=h2_compresión_3etapa)
s_comp[7]=entropy(air_ha;T=303;P=250)

rend_comp_1etapa=0,8
rend_comp_1etapa=(enthalpy(air_ha;P=6,3;s=entropy(air_ha;T=303;P=1))-
enthalpy(air_ha;T=303;P=1))/(h2_compresión_1etapa-enthalpy(air_ha;T=303;P=1))
W_dot_com_1etapa=m_dot_aire*(h2_compresión_1etapa-
enthalpy(air_ha;P=6,3;s=entropy(air_ha;T=303;P=1)))

rend_comp_2etapa=0,8
rend_comp_2etapa=(enthalpy(air_ha;P=39,69;s=entropy(air_ha;T=303;P=6,3))-
enthalpy(air_ha;T=303;P=6,3))/(h2_compresión_2etapa-enthalpy(air_ha;T=303;P=6,3))
W_dot_com_2etapa=m_dot_aire*(h2_compresión_2etapa-enthalpy(air_ha;P=6,3;T=303))

rend_comp_3etapa=0,8
rend_comp_3etapa=(enthalpy(air_ha;P=250;s=entropy(air_ha;T=303;P=39,69))-
enthalpy(air_ha;T=303;P=39,69))/(h2_compresión_3etapa-enthalpy(air_ha;T=303;P=39,69))
W_dot_com_3etapa=m_dot_aire*(h2_compresión_3etapa-enthalpy(air_ha;P=39,69;T=303))

W_dot_com_total=W_dot_com_1etapa+W_dot_com_2etapa+W_dot_com_3etapa

“ Expansión directa”

rendimiento_turhid=0,9
W_dot_hidra=caudal_efluente*(DELTA_P_hidra*1e5)*rendimiento_turhid
DELTA_P_hidra=Pfluidsalida-1
caudal_efluente=m_dot_agua[celdas+1]/density(water;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1])
H=(DELTA_P_hidra*1e5)/(9,81*density(water;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1]))

“District heating”

{DISTRICT HEATING}

T_dh1=T_dh3+273

T_dh3=15

T_dh2=65+273

eficiencia=0,7

eficiencia=(Tpre[celdas_pre+1]-Tpre_dh)/(Tpre[celdas_pre+1]-T_dh1)

$$m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1])+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1])+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1])+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre[celdas_pre+1])=Q_dh+m_dot_agua[celdas+1]*enthalpy(water;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre_dh)+m_dot_o2[celdas+1]*enthalpy(oxygen;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre_dh)+m_dot_n2[celdas+1]*enthalpy(nitrogen;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre_dh)+m_dot_co2[celdas+1]*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre[celdas_pre+1];T=Tpre_dh)$$

$$m_dh_w*enthalpy(water;P=1;T=T_dh1)+Q_dh=m_dh_w*enthalpy(water;P=1;T=T_dh2)$$

$$caudal_w_dh_kgh=m_dh_w*3600$$

“Ciclo de Rankine convencional”

{DATOS EFLUENTE}

$$m_dot_agua=0,006952$$

$$m_dot_o2=0,0002328$$

$$m_dot_n2=0,00216$$

$$m_dot_co2=0,0003491$$

$$Ppre=249,58$$

$$T_efluente[1]=130,6$$

$$"T_efluente[2]=130,6"$$

{PRODUCCIÓN DE VAPOR}

$$P_steam=1$$

$$T_steam[4]=30$$

$$T_steam[1]=T_steam[2]+sobrecalentamiento_steam$$

$$sobrecalentamiento_steam=10$$

$$T_steam[2]=temperature(water;x=1;P=P_steam)$$

$$T_steam[3]=temperature(water;x=0;P=P_steam)$$

$$Pinch_point=T_efluente[3]-T_steam[2]$$

$$"Pinch_point=10"$$

$$m_steam=m_steam_kgh/3600 \text{ {kg/s}}$$

$$"m_steam_kgh=1"$$

{SOBRECALENTADOR}

$$m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[1])+m_dot_o2*enthalpy(oxygen;P=Ppre;T=T_efluente[1])+m_dot_n2*enthalpy(nitrogen;P=Ppre;T=T_efluente[1])+m_dot_co2*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre;T=T_efluente[1])=Q_sobrecalentador+m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_o2*enthalpy(oxygen;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_n2*enthalpy(nitrogen;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_co2*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre;T=T_efluente[2])$$

$$m_steam*enthalpy(water;P=P_steam;x=1)+Q_sobrecalentador=m_steam*enthalpy(water;P=P_steam;T=T_steam[1])$$

{EVAPORADOR}

$$m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_o2*enthalpy(oxygen;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_n2*enthalpy(nitrogen;P=Ppre;T=T_efluente[2])+m_dot_co2*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre;T=T_efluente[2])=Q_evaporador+m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_o2*enthalpy(oxygen;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_n2*enthalpy(nitrogen;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_co2*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre;T=T_efluente[3])$$

$$m_steam*enthalpy(steam;x=0;P=P_steam)+Q_evaporador=m_steam*enthalpy(steam;x=1;P=P_steam)$$

{ECONOMIZADOR}

$$m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_o2*enthalpy(oxygen;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_n2*enthalpy(nitrogen;P=Ppre;T=T_efluente[3])+m_dot_co2*enthalpy(carbondioxide;P=Ppre;T=T_efluente[3])=Q_economizador+m_dot_agua*enthalpy(water;P=Ppre;T=T_efluente[4])+m_dot_o2*enth$$

$alpy(\text{oxygen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[4]) + m_{dot_n2} * enthalpy(\text{nitrogen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[4]) + m_{dot_co2} * enthalpy(\text{carbondioxide}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[4])$

$m_{steam} * enthalpy(\text{water}; T=T_{steam}[4]; P=P_{steam}) + Q_{economizador} = m_{steam} * enthalpy(\text{steam}; x=0; P=P_{steam})$

$Q_{steam_generator} = Q_{economizador} + Q_{evaporador} + Q_{sobrecalentador}$

$vQ[1]=0$

$vQ[2]=vQ[1]+Q_{sobrecalentador}$

" $vQ[2]=0$ "

$vQ[3]=vQ[2]+Q_{evaporador}$

$vQ[4]=vQ[3]+Q_{economizador}$

“Ciclo Orgánico de Rankine ORC”

{DATOS EFLUENTE}

$m_{dot_agua}=0,006952$

$m_{dot_o2}=0,0002328$

$m_{dot_n2}=0,00216$

$m_{dot_co2}=0,0003491$

$P_{pre}=249,58$

$T_{efluente}[8]=130,6$

$m_{orc}=m_{orc_kgh}/3600$

$m_{aire_orc}=m_{aire_kgh}/3600$

$Pinch_point_orc_steam = T_{efluente}[6] - temperature(R245fa; P=P[6]; h=h[6])$

$Pinch_point_orc_steam = 10$

$approach_steam = T_{efluente}[8] - T[1]$

$approach_steam = 15$

$W_{especifico} = h[1] - h[2] - (h[5] - h[4])$ {W/kg}

$W_{dot_neto} = m_{orc} * (h[1] - h[2] - (h[5] - h[4]))$

$Q_{dot_steam_gen} = m_{orc} * (h[1] - h[5])$

$eta_{ciclo} = W_{dot_neto} / Q_{dot_steam_gen} * 100$

$vQ[5]=0$

$vQ[6]=vQ[5]+Q_{economizador_orc}$

$vQ[7]=vQ[6]+Q_{evaporador_orc}$

$vQ[8]=vQ[7]+Q_{sobrecalentador_orc}$

{ECONOMIZADOR}

$m_{dot_agua} * enthalpy(\text{water}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_o2} * enthalpy(\text{oxygen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_n2} * enthalpy(\text{nitrogen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_co2} * enthalpy(\text{carbondioxide}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) = Q_{economizador_orc} + m_{dot_agua} * enthalpy(\text{water}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[5]) + m_{dot_o2} * enthalpy(\text{oxygen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[5]) + m_{dot_n2} * enthalpy(\text{nitrogen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[5]) + m_{dot_co2} * enthalpy(\text{carbondioxide}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[5])$

$m_{orc} * h[5] + Q_{economizador_orc} = m_{orc} * h[6]$

{EVAPORADOR}

$m_{dot_agua} * enthalpy(\text{water}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[7]) + m_{dot_o2} * enthalpy(\text{oxygen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[7]) + m_{dot_n2} * enthalpy(\text{nitrogen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[7]) + m_{dot_co2} * enthalpy(\text{carbondioxide}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[7]) = Q_{evaporador_orc} + m_{dot_agua} * enthalpy(\text{water}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_o2} * enthalpy(\text{oxygen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_n2} * enthalpy(\text{nitrogen}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6]) + m_{dot_co2} * enthalpy(\text{carbondioxide}; P=P_{pre}; T=T_{efluente}[6])$

$m_{orc} * h[6] + Q_{evaporador_orc} = m_{orc} * h[7]$

{SOBRECALENTADOR}

$$m_{\text{dot_agua}} \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[8]) + m_{\text{dot_o2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{oxygen}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[8]) + m_{\text{dot_n2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{nitrogen}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[8]) + m_{\text{dot_co2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{carbondioxide}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[8]) = Q_{\text{sobrecalentador_orc}} + m_{\text{dot_agua}} \cdot \text{enthalpy}(\text{water}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[7]) + m_{\text{dot_o2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{oxygen}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[7]) + m_{\text{dot_n2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{nitrogen}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[7]) + m_{\text{dot_co2}} \cdot \text{enthalpy}(\text{carbondioxide}; P=P_{\text{pre}}; T=T_{\text{efluente}}[7])$$

$$m_{\text{orc}} \cdot h[7] + Q_{\text{sobrecalentador_orc}} = m_{\text{orc}} \cdot h[1]$$

{ENTRADA TURBINA}

$$P[1] = 8,4$$

$$\eta_{T} = 0,85$$

$$s[1] = \text{entropy}(R245fa; T=T[1]; P=P[1])$$

$$h[1] = \text{enthalpy}(R245fa; T=T[1]; P=P[1])$$

{ESCAPE TURBINA}

$$P[2] = P_{\text{sat}}(R245fa; T=25 + \text{approach_air}) \quad \{15 \text{ igual a approach}\}$$

$$h2_s = \text{enthalpy}(R245fa; s=s[1]; P=P[2])$$

$$\eta_{T} = (h[1] - h[2]) / (h[1] - h2_s)$$

$$h[2] = \text{enthalpy}(R245fa; T=T[2]; P=P[2])$$

$$s[2] = \text{entropy}(R245fa; T=T[2]; P=P[2])$$

{SALIDA DESRECALENTADOR}

$$vQ_{\text{cond}}[2] = 0$$

$$vQ_{\text{cond}}[3] = vQ_{\text{cond}}[2] + Q_{\text{desrecalentador_orc}}$$

$$vQ_{\text{cond}}[4] = vQ_{\text{cond}}[3] + Q_{\text{condensador_orc}}$$

$$T_{\text{aire}}[4] = 25$$

$$\text{Pinch_point_air} = 5$$

$$\text{Pinch_point_air} = T[3] - T_{\text{aire}}[3]$$

$$P[3] = P[2]$$

$$T[3] = \text{temperature}(R245fa; x=1; P=P[3])$$

$$h[3] = \text{enthalpy}(R245fa; x=1; P=P[3])$$

$$s[3] = \text{entropy}(R245fa; x=1; P=P[3])$$

$$m_{\text{orc}} \cdot h[2] = m_{\text{orc}} \cdot h[3] + Q_{\text{desrecalentador_orc}}$$

$$m_{\text{aire_orc}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; T=T_{\text{aire}}[3]; P=1) + Q_{\text{desrecalentador_orc}} = m_{\text{aire_orc}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; T=T_{\text{aire}}[2]; P=1)$$

{SALIDA CONDENSADOR}

$$\text{approach_air} = T[4] - T_{\text{aire}}[4]$$

$$\text{approach_air} = 15$$

$$P[4] = P[3]$$

$$T[4] = \text{temperature}(R245fa; x=0; P=P[4])$$

$$h[4] = \text{enthalpy}(R245fa; x=0; P=P[4])$$

$$s[4] = \text{entropy}(R245fa; x=0; P=P[4])$$

$$m_{\text{orc}} \cdot h[3] = m_{\text{orc}} \cdot h[4] + Q_{\text{condensador_orc}}$$

$$m_{\text{aire_orc}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; T=T_{\text{aire}}[4]; P=1) + Q_{\text{condensador_orc}} = m_{\text{aire_orc}} \cdot \text{enthalpy}(\text{air_ha}; T=T_{\text{aire}}[3]; P=1)$$

{SALIDA BOMBA}

$$\eta_{b} = 0,85$$

$$P[5] = P[1]$$

$$h5s = \text{enthalpy}(R245fa; s=s[4]; P=P[5])$$

$$\eta_{b} = (h5s - h[4]) / (h[5] - h[4])$$

$$h[5] = \text{enthalpy}(R245fa; T=T[5]; P=P[5])$$

$$s[5] = \text{entropy}(R245fa; h=h[5]; P=P[5])$$

{SALIDA ECONOMIZADOR}

P[6]=P[5]
h[6]=enthalpy(R245fa;P=P[6];x=0)
s[6]=entropy(R245fa;P=P[6];x=0)
T[6]=T_sat(R245fa;P=P[6])

{SALIDA EVAPORADOR}

P[7]=P[6]
h[7]=enthalpy(R245fa;P=P[7];x=1)
s[7]=entropy(R245fa;P=P[7];x=1)
T[7]=T_sat(R245fa;P=P[7])

P[8]=P[1]
T[8]=T[1]
s[8]=s[1]
h[8]=h[1]

REFERENCIAS

- [1] B. Looney, "Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition," *Bp*, vol. 69, p. 66, 2020, [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
- [2] A. Gidner and L. Stenmark, "Supercritical water oxidation of sewage sludge—State of the art."
- [3] H. Schmieder and J. Abeln, "Supercritical water oxidation: State of the art," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 11, pp. 903–908, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4125(199911)22:11<903::AID-CEAT903>3.0.CO;2-E.
- [4] M. J. Cocero, E. Alonso, M. T. Sanz, and F. Fdez-Polanco, "Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 24, no. 1, pp. 37–46, 2002, doi: 10.1016/S0896-8446(02)00011-6.
- [5] M. J. Cocero, D. Vallelado, R. Torio, E. Alonso, and F. Fdez-Polanco, "Optimisation of the operation variables of a supercritical water oxidation process," *Water Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5–6, pp. 107–113, 2000, doi: 10.2166/wst.2000.0503.
- [6] E. F. Gloyna and L. Li, "Supercritical water oxidation: an engineering update," *Waste Manag.*, vol. 13, no. 5–7, pp. 379–394, 1993, doi: 10.1016/0956-053X(93)90071-4.
- [7] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, and H. Schmieder, "SuperCritical Water Oxidation (SCWO): A process for the treatment of industrial waste effluents," *High Press. Res.*, vol. 20, no. 1–6, pp. 537–547, 2001, doi: 10.1080/08957950108206202.
- [8] V. Marulanda and G. Bolaños, "Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 54, no. 2, pp. 258–265, 2010, doi: 10.1016/j.supflu.2010.04.008.
- [9] M. D. Bermejo and M. J. Cocero, "Supercritical water oxidation: A technical review," *AIChE J.*, vol. 52, no. 11, pp. 3933–3951, 2006, doi: 10.1002/aic.10993.
- [10] P. E. Savage, J. Yu, and X. Zhang, "Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids, chemistry and materials," pp. 421–426, 1999.
- [11] B. VERIANSYAH and J. D. KIM, "Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review," *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 5, pp. 513–522, 2007, doi: 10.1016/S1001-0742(07)60086-2.
- [12] M. Svanström, M. Fröling, M. Olofsson, and M. Lundin, "Environmental assessment of supercritical water oxidation and other sewage sludge handling options," *Waste Manag. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 356–366, 2005, doi: 10.1177/0734242X05054324.
- [13] J. O'Reagan, S. Preston, and A. Dunne, "Supercritical Water Oxidation of Sewage Sludge- an update," 2008.
- [14] V. Vadillo, M. B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. M. de la Ossa, "Supercritical water oxidation of flammable industrial wastewaters: Economic perspectives of an industrial plant," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, no. 8, pp. 1049–1057, 2011, doi: 10.1002/jctb.2626.
- [15] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. Martínez de la Ossa, "Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery," *Supercrit. Fluid Technol. Energy Environ. Appl.*, pp. 181–190, 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-62696-7.00009-5.

- [16] O. A. Hougen, K. M. Watson, and R. A. Ragatz, "Principios de los procesos químicos: Termodinámica," p. 576, 1982, [Online]. Available: <https://books.google.com/books?id=wrQqoXfl1UwC&pgis=1>.
- [17] P. Chen, L. Li, and E. F. Gloyna, "Simulation of a Concentric-Tube Reactor for Supercritical Water Oxidation," pp. 348–363, 1995, doi: 10.1021/bk-1995-0608.ch024.
- [18] P. Dutournié, J. Mercadier, C. Aymonier, A. Gratiás, and F. Cansell, "Determination of hydrothermal oxidation reaction heats by experimental and simulation investigations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 114–118, 2001, doi: 10.1021/ie000075b.
- [19] P. A. Marrone and G. T. Hong, "Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, no. 2, pp. 83–103, 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2009.08.001.
- [20] B. Jarana, "Estudio De Los Procesos De Oxidación Y Gasificación En Agua Supercrítica Aplicado Al Tratamiento De Vertidos Industriales," 2009.
- [21] M. D. Bermejo, F. Fdez-Polanco, and M. J. Cocero, "Experimental study of the operational parameters of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, no. 1, pp. 70–79, 2006, doi: 10.1016/j.supflu.2006.02.006.
- [22] R. L. Smith, T. Adschiri, and K. Arai, "Energy integration of methane's partial-oxidation in supercritical water and exergy analysis," *Appl. Energy*, vol. 71, no. 3, pp. 205–214, 2002, doi: 10.1016/S0306-2619(01)00051-4.
- [23] R. F. Susanti, J. Kim, and K. Yoo, "Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation," in *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, 2014.
- [24] J. S.-O. M. Belén García-Jarana and E. J. M. de la O. Juan R. Portela, "Supercritical Water Gasification of Organic Wastes for Energy Generation," in *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, 2014.
- [25] M. Svanström, M. Modell, and J. Tester, "Direct energy recovery from primary and secondary sludges by supercritical water oxidation," *Water Sci. Technol.*, vol. 49, no. 10, pp. 201–208, 2004, doi: 10.2166/wst.2004.0644.
- [26] F. Jimenez-Espadafor *et al.*, "Supercritical water oxidation of oily wastes at pilot plant: Simulation for energy recovery," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 2, pp. 775–784, 2011, doi: 10.1021/ie101166j.
- [27] M. D. Bermejo, Á. Martín, J. P. S. Queiroz, P. Cabeza, F. Mato, and M. J. Cocero, "Supercritical Water Oxidation (SCWO) of Solid, Liquid and Gaseous Fuels for Energy Generation," pp. 401–426, 2014, doi: 10.1007/978-94-017-8923-3_15.
- [28] P. Cabeza *et al.*, "Supercritical water oxidation for energy production by hydrothermal flame as internal heat source. Experimental results and energetic study," *Energy*, vol. 90, pp. 1584–1594, 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.06.118.
- [29] E. D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck, V. Pleșu, and V. Lavric, "Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process," *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, no. 9–10, pp. 1345–1364, 2005, doi: 10.1016/j.enconman.2004.08.009.
- [30] Q. Yan, Y. Hou, J. Luo, H. Miao, and H. Zhang, "The exergy release mechanism and exergy analysis for coal oxidation in supercritical water atmosphere and a power generation system based on the new technology," *Energy Convers. Manag.*, vol. 129, pp. 122–130, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.09.091.
- [31] M. D. Bermejo, M. J. Cocero, and F. Fernández-Polanco, "A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water," *Fuel*, vol. 83, no. 2, pp. 195–204, 2004, doi: 10.1016/S0016-2361(03)00256-4.
- [32] F. Marias, F. Mancini, F. Cansell, and J. Mercadier, "Energy recovery in supercritical water oxydation process," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 1, pp. 123–130, 2008, doi: 10.1089/ees.2006.0204.

- [33] O. Yakaboylu, J. Harinck, K. G. Gerton Smit, and W. de Jong, “Supercritical water gasification of manure: A thermodynamic equilibrium modeling approach,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 59, pp. 253–263, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2013.07.011.
- [34] O. Yakaboylu, J. Harinck, K. G. Smit, and W. de Jong, “Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview,” *Energies*, vol. 8, no. 2, pp. 859–894, 2015, doi: 10.3390/en8020859.
- [35] J. Sánchez-Oneto, F. Mancini, J. R. Portela, E. Nebot, F. Cansell, and E. J. Martínez de la Ossa, “Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewater,” *Chem. Eng. J.*, vol. 144, no. 3, pp. 361–367, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2008.01.041.
- [36] H. P. Ebert and F. Hemberger, “Intercomparison of thermal conductivity measurements on a calcium silicate insulation material,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 50, no. 10, pp. 1838–1844, 2011, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2011.05.007.
- [37] “EES: Engineering Equation Solver | F-Chart Software : Engineering Software.’ [Online]. Available: <http://fchartsoftware.com/ees/>. [Accessed: 02-Nov-2020].” .
- [38] D. Schmidt *et al.*, “Low Temperature District Heating for Future Energy Systems,” *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 1835–1841, 2017, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.572>.
- [39] W. R. Huster, A. M. Schweidtmann, and A. Mitsos, “Working fluid selection for organic rankine cycles via deterministic global optimization of design and operation,” *Optim. Eng.*, vol. 21, no. 2, pp. 517–536, 2020, doi: 10.1007/s11081-019-09454-1.
- [40] C. O. Ojo, D. Pont, A. DeSimone, and D. Speirs, “Optimum integration of a bottoming heat recovery system in a geothermal power plant application,” *Proc. ASME Turbo Expo*, vol. 3, pp. 9–18, 2012, doi: 10.1115/GT2012-68133.