



**“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN Y
GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA APLICADO AL
TRATAMIENTO DE VERTIDOS INDUSTRIALES”**

**UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
FACULTAD DE CIENCIAS**

**Departamento de Ingeniería Química
y Tecnología de Alimentos**

María Belén García Jarana

Diciembre 2009

**“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN Y GASIFICACIÓN
EN AGUA SUPERCRÍTICA APLICADO AL TRATAMIENTO DE
VERTIDOS INDUSTRIALES”**

Memoria presentada por la Licenciada en Química y en Enología M^a Belén García Jarana para
optar al grado de Doctora por la Universidad de Cádiz

Fdo.: M^a Belén García Jarana

Puerto Real, 4 de Diciembre de 2009

La presente Tesis Doctoral ha sido co-dirigida por los Doctores Juan Ramón Portela Miguélez, Profesor Titular del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Cádiz y Jezabel Sánchez Oneto, Profesora Contratada Doctora del Área de Ingeniería Química de la Universidad de Cádiz, y cumple los requisitos exigidos por la legislación vigente.

Fdo.: Prof. Dr. Juan Ramón Portela Miguélez

Fdo.: Profa. Dra. Jezabel Sánchez Oneto

Fdo.: Profa. Dra. Clara Pereyra López

Directora del Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología de Alimentos

Universidad de Cádiz

RESUMEN

En las últimas décadas, el tratamiento de residuos industriales ha adquirido una gran importancia en todo el mundo, y la necesidad de establecer métodos efectivos que permitan la eliminación de los residuos, transformando los componentes tóxicos y peligrosos en productos finales inocuos. En este sentido, los procesos de oxidación hidrotérmica han despertado un gran interés por su eficacia en el tratamiento y depuración de los vertidos industriales de alta carga orgánica.

A nivel experimental, esta tecnología ha demostrado una enorme capacidad para transformar gran variedad de residuos en efluentes no contaminantes. Sin embargo, existe una falta de datos experimentales a escala de planta piloto necesarios para el escalamiento del proceso a nivel industrial.

Por su parte, el proceso de gasificación, en condiciones subcríticas y supercríticas, se presenta como una posible vía de aprovechamiento energético de residuos mediante su transformación en un gas combustible de gran poder calorífico por su alto contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros. Ello permite la aplicación de dicho proceso a residuos industriales con un alto porcentaje de agua en su composición, los cuales no resultan aptos para su tratamiento mediante los métodos convencionales de gasificación térmica.

El presente trabajo se ha desarrollado en tres frentes: por una parte se ha ampliado los estudios de oxidación en agua supercrítica a escala de laboratorio a un nuevo residuo: las vinazas. Además, se ha estudiado el proceso de gasificación hidrotérmica a escala de laboratorio de un compuesto modelo como es la glucosa y dos residuos industriales: vinazas y taladrinas. Y por último, ambos procesos, oxidación y gasificación supercrítica, se han escalado a planta piloto. Dicha planta se ha validado con fenol. Finalmente, se ha desarrollado una simulación del proceso de oxidación que pueda servir de base para posteriores estudios de escalamiento de la tecnología a escala industrial.

AGRADECIMIENTOS

La realización de una Tesis Doctoral es un largo período de aprendizaje, experiencia y convivencia que se ve culminado en la escritura de la presente Memoria. Durante este tiempo han sido innumerables las personas que de una forma u otra me han ayudado y apoyado. Por medio de estas breves líneas, tengo que agradecerles su apoyo y amistad incondicional sin los cuales no habría sido capaz de levantarme tantas veces en esta carrera de obstáculos que parece que está llegando a su fin.

En primer lugar tengo que destacar la suerte que he tenido de contar con los mejores directores de tesis que hubiera podido imaginar, Jezabel Sánchez Oneto y Juan Ramón Portela Miguélez. Son muchas las cualidades que poseen: una incuestionable capacidad de trabajo y mejora continua, a la vez que un gran optimismo y buen humor pero sin duda la mejor cualidad que poseen es la gran calidad humana. Agradecerles la confianza depositada en mí desde aquellos años en que comencé como alumna colaboradora en el grupo de investigación, la capacidad que poseen de transmitir los conocimientos y gran experiencia en ingeniería química, pero sobre todo la amistad y apoyo tanto profesional como personal que he recibido de ellos en todo momento. Sin ellos posiblemente nunca hubiera realizado esta tesis doctoral.

Agradecer a Enrique Martínez de la Ossa la oportunidad de poder formar parte de su grupo de investigación transmitiendo su entusiasmo por los fluidos supercríticos. Gracias Enrique por permitirme conocer y trabajar en la línea de oxidación y gasificación hidrotérmica y por la confianza depositada en mí.

A Enrique Nebot, por ayudarme con su experiencia y prestarme gran parte de su tiempo en la puesta a punto de la planta piloto que el grupo de investigación posee. Gracias por tu paciencia y consejos siempre que los he necesitado.

A Violeta Vadillo, por ayudarme y acompañarme en la realización de la parte final de la tesis doctoral, por su apoyo en los momentos de “bajón” tanto dentro como fuera del laboratorio y por su amistad.

A mis niñas que están junto a mí (Anita, Cristi, Juanita, Ana R., Gema) y las que a pesar de la distancia me siguen demostrando su amistad y cariño (Eugenia, Nadia) por ayudarme, animarme y hacer que el trabajo diario sea más llevadero. Gracias por los cafés, las risas, los almuerzos y tantos momentos que serían imposibles de resumir. Gracias por vuestra amistad y apoyo en los buenos y malos momentos que me han tocado vivir.

A mis niños (Álvaro, Martín, Jose, Antonio, Nacho) por compartir conmigo vuestra alegría y amistad, además de ayudarme en más de un problemilla técnico. Un agradecimiento especial a Francis, que desde el principio me ha animado y apoyado en los buenos y no tan buenos momentos que he pasado en la recta final de la tesis. Gracias por tu amistad.

Tampoco me olvido de otros compañeros del grupo (Lourdes, Casi, Miguel, Clara, Lola) que siempre me han ayudado y apoyado cuando lo he necesitado. A Juanito, Nela y Belí por su ayuda en el trabajo diario y, sobre todo, por su amistad.

A mis amigos (Sandra, Susi, Patri, Caro, Belén, Gema, Dulce, Paco, Migue, David, Marian, Jesús) que aunque los he tenido un poco abandonados, principalmente en momentos de agobio por la tesis, sé que siempre están ahí.

A mis padres, por ayudarme a crecer y madurar como persona, por apoyarme en todo lo que hago, por confiar en mí, por su fuerza, por ser como son, y a mis titos (Angelita, Mari, Yeya y Vicente) por preocuparse tanto por mí y quererme tanto.

A la memoria de mi hermano, juntos crecimos, aprendimos a compartir, a querer, a ser personas. Gracias por tu alegría, tu cariño, tu fuerza, por vivir juntos tantos momentos inolvidables, por ser tan especial y por quererme tanto. Carlos, estes donde estés, te quiero.

A Jorge, por apoyarme siempre, por aguantar mis agobios sin protestar, por comprenderme y animarme en todo momento. Gracias por quererme tanto y estar siempre a mi lado.

*“Lo poco que he aprendido carece de valor,
comparado con lo que ignoro y no
desespero en aprender.”*

“René Descartes”

A la memoria de mi hermano

A mis padres

A Jorge

ÍNDICE

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	9
2.1. PROCESOS EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS	11
2.1.1. Propiedades del agua en condiciones supercríticas.....	12
2.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS EN ESTUDIO	18
2.2.1. Residuos oleosos.....	18
2.2.1.1. Residuos de taladrinas.....	19
2.2.1.2. Tipos de taladrinas según su composición.....	20
2.2.1.3. Características de los residuos de taladrinas.....	21
2.2.1.4. Tecnologías de tratamiento aplicables.....	23
2.2.1.4.1. Métodos no destructivos.....	24
2.2.1.4.1.1. Métodos químicos.....	24
2.2.1.4.1.2. Separación por membranas.....	25
2.2.1.4.1.3. Método de evaporación.....	26
2.2.1.4.1.4. Otras alternativas.....	27
2.2.1.4.2. Métodos destructivos.....	28
2.2.1.4.2.1. Tratamientos biológicos.....	28
2.2.1.4.2.2. Incineración.....	29
2.2.1.4.2.3. Oxidación hidrotérmica.....	29
2.2.2. Residuos de vinazas.....	34
2.2.2.1. Tipos de vinazas.....	34
2.2.2.2. Características de las vinazas.....	37
2.2.2.3. Tecnologías de tratamiento aplicables.....	38
2.2.2.3.1. Tratamientos físico-químicos.....	38
2.2.2.3.2. Tratamientos biológicos.....	39
2.3. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA	41
2.3.1. Oxidación hidrotérmica en condiciones subcríticas.....	41
2.3.1.1. Fundamentos y características del proceso.....	41
2.3.2. Oxidación hidrotérmica en condiciones supercríticas.....	46

2. 3. 2. 1.	Fundamentos y características del proceso OASC.....	46
2. 3. 2. 2.	Diagrama de flujo general del proceso.....	48
2. 3. 2. 3.	Aspectos energéticos.....	51
2. 3. 2. 4.	Aspectos económicos.....	52
2. 3. 2. 5.	Inconvenientes del proceso OASC.....	55
2. 3. 2. 6.	Corrosión en el proceso OASC.....	56
2. 3. 2. 6. 1.	Resistencia de distintos materiales a la corrosión....	58
2. 3. 2. 7.	Separación de sales.....	62
2. 3. 2. 8.	Catálisis en el proceso OASC.....	64
2. 3. 2. 8. 1.	Elección del catalizador.....	66
2. 3. 2. 8. 2.	Dispositivos de oxidación en agua supercrítica.....	68
2. 3. 2. 9.	Reactores tubulares.....	68
2. 3. 2. 10.	Reactores de tanque.....	76
2. 3. 2. 11.	Estado actual de las instalaciones industriales.....	85
2. 3. 3.	Cinética de la oxidación hidrotérmica.....	96
2. 3. 3. 1.	Mecanismos de reacción.....	96
2. 3. 3. 2.	Cinética de oxidación de compuestos modelo.....	98
2. 3. 3. 2. 1.	Ecuación general de velocidad.....	98
2. 3. 3. 2. 2.	Desarrollo de modelos mecanísticos.....	103
2. 3. 3. 3.	Cinética de oxidación de residuos complejos.....	103
2. 3. 3. 3. 1.	Modelo cinético generalizado.....	105
2. 3. 3. 3. 2.	Modelo cinético generalizado basado en el monóxido de carbono.....	107
2. 3. 3. 3. 3.	Modelo cinético en dos etapas.....	108
2. 3. 3. 4.	Simulación del proceso de oxidación.....	110
2. 4.	TENOLOGÍAS DE APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO.....	113
2. 4. 1.	Fuentes de energía actuales.....	113
2. 4. 2.	Energías renovables.....	116
2. 4. 2. 1.	La biomasa.....	116
2. 4. 2. 1. 1.	Tipos de biomasa.....	118
2. 4. 2. 1. 2.	Sistemas de aprovechamiento energético.....	120
2. 4. 3.	Proceso de gasificación.....	124
2. 4. 3. 1.	Método de gasificación convencional.....	124
2. 4. 3. 2.	Gasificación hidrotérmica en condiciones supercríticas.....	127
2. 4. 3. 2. 1.	Fundamentos y características del proceso GASC.....	127
2. 4. 3. 2. 2.	Mecanismos de reacción del proceso GASC.....	128
2. 4. 3. 2. 3.	GASC de compuestos modelo.....	130
2. 4. 3. 2. 4.	GASC de residuos reales de biomasa.....	134
2. 4. 3. 2. 5.	Empleo de catalizadores en el proceso de GASC.....	137
3.	MATERIAL Y MÉTODOS.....	141
3. 1.	PLAN DE TRABAJO.....	143

3. 1. 1.	Caracterización de los residuos.....	143
3. 1. 2.	Estudio del proceso de OASC de vinazas a escala de laboratorio.....	144
3. 1. 3.	Estudio preliminar del proceso de GASUB.....	144
3. 1. 4.	Estudio del proceso de GASC de glucosa a escala de laboratorio.....	144
3. 1. 5.	Estudio del proceso de GASC de una taladrina semisintética y vinazas.....	145
3. 1. 6.	Puesta a punto y validación de la planta piloto para la oxidación hidrotérmica.....	145
3. 1. 7.	Estudio de OASC a escala de planta piloto de taladrinas y vinazas.....	145
3. 1. 8.	Estudio de GASC a escala de planta piloto de taladrinas y vinazas.....	145
3. 1. 9.	Simulación del proceso de OASC a escala de planta piloto.....	146
3. 2.	PREPARACIÓN DE LOS RESIDUOS A TRATAR.....	147
3. 2. 1.	Preparación de taladrinas.....	147
3. 2. 2.	Preparación de vinazas.....	147
3. 3.	DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS.....	148
3. 3. 1.	Equipo para operación en discontinuo.....	148
3. 3. 1. 1.	Descripción del sistema.....	148
3. 3. 1. 2.	Empleo de curvas temperatura – presión.....	152
3. 3. 1. 3.	Procedimiento de operación.....	153
3. 3. 2.	Equipo para operación en continuo.....	154
3. 3. 2. 1.	Descripción del sistema.....	154
3. 3. 2. 2.	Procedimiento de operación.....	160
3. 3. 3.	planta piloto de oxidación hidrotérmica.....	161
3. 3. 3. 1.	Descripción del sistema.....	161
3. 3. 3. 2.	Descripción de los equipos principales de la planta piloto.....	166
3. 3. 3. 2. 1.	Tanques de alimentación.....	166
3. 3. 3. 2. 2.	Bombas dosificadoras.....	168
3. 3. 3. 2. 3.	Compresor.....	170
3. 3. 3. 2. 4.	Botellas de almacenamiento de aire a presión.....	172
3. 3. 3. 2. 5.	Reactor.....	173
3. 3. 3. 2. 6.	Intercambiador de calor para la corriente líquida.....	174
3. 3. 3. 2. 7.	Intercambiador de calor para la corriente de aire.....	175
3. 3. 3. 2. 8.	Sistema de precalentamiento eléctrico de la alimentación.....	177
3. 3. 3. 2. 9.	Enfriador multietapa.....	178
3. 3. 3. 2. 10.	Separador gas-líquido.....	179
3. 3. 3. 2. 11.	Aislamiento térmico.....	180
3. 3. 3. 2. 12.	Analizador de gases.....	181
3. 3. 3. 3.	Sistemas de medición, control y adquisición de datos.....	182
3. 3. 3. 3. 1.	Dispositivos de medición.....	183
3. 3. 3. 3. 1. 1.	Caudal de corriente líquida.....	183
3. 3. 3. 3. 1. 2.	Caudal de aire.....	185
3. 3. 3. 3. 1. 3.	Medición de temperaturas.....	185
3. 3. 3. 3. 1. 4.	Medición de presión.....	186

3. 3. 3. 3. 2.	Dispositivos de control y regulación.....	186
3. 3. 3. 3. 2. 1.	Regulación de la presión del sistema.....	186
3. 3. 3. 3. 2. 2.	Regulación del caudal de alimentación líquida.....	187
3. 3. 3. 3. 2. 3.	Regulación del caudal aire.....	187
3. 3. 3. 3. 2. 4.	Regulación del caudal de agua de refrigeración en el enfriador....	188
3. 3. 3. 3. 2. 5.	Regulación de la temperatura de entrada al reactor.....	189
3. 3. 3. 3. 2. 6.	Control de apertura/cierre de la corriente de salida de tanques de alimentación.....	189
3. 3. 3. 3. 3.	Sistema de adquisición de datos.....	190
3. 3. 3. 3. 4.	Elementos de seguridad.....	191
3. 3. 3. 3. 5.	Procedimiento de operación.....	193
3. 3. 3. 3. 5. 1.	Protocolo encendido de la planta piloto.....	193
3. 3. 3. 3. 5. 2.	Protocolo apagado de la planta piloto.....	196
3. 4.	DETERMINACIONES ANALÍTICAS REALIZADAS.....	197
3. 4. 1.	Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	197
3. 4. 2.	Análisis del efluente gaseoso.....	199
3. 4. 3.	Determinación de la concentración de fenol por cromatografía gaseosa.....	202
3. 4. 4.	Determinación del Carbono Orgánico Total (COT).....	204
3. 4. 5.	Determinación potenciométrica del pH.....	205
3. 4. 6.	Análisis elemental.....	205
3. 4. 7.	Microanálisis mediante microscopía electrónica (Análisis SEM con EDX).....	205
3. 4. 8.	Determinación del Calor de Combustión.....	206
3. 5.	SOFTWARE DE SIMULACIÓN “PROSIM PLUS”.....	207
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	215
4. 1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES EN ESTUDIO.....	217
4. 1. 1.	Caracterización de la taladrina semisintética.....	217
4. 1. 1. 1.	Características técnicas del biocut 35.....	218
4. 1. 2.	Caracterización de las vinazas.....	222
4. 2.	PUESTA A PUNTO DE LA PLANTA PILOTO PARA LA OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA.....	225
4. 2. 1.	Optimización del sistema de control de la planta piloto.....	225
4. 2. 2.	Verificación del correcto funcionamiento de la planta piloto.....	236
4. 2. 3.	Validación de la planta piloto con fenol.....	244
4. 2. 3. 1.	Simulación del proceso de oxidación hidrotérmica de fenol a escala de planta piloto.....	247

4. 3. PROCESO DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA.....	256
4. 3. 1. Pruebas de oxidación en agua supercrítica de biocut35 a escala de planta piloto.....	256
4. 3. 1. 1. Efecto de la concentración del residuo.....	256
4. 3. 1. 2. Efecto del exceso de oxidante.....	268
4. 3. 1. 3. Efecto del caudal de residuo.....	273
4. 3. 2. Optimización del proceso de oxidación hidrotérmica en planta piloto.....	277
4. 3. 3. Oxidación hidrotérmica de vinazas.....	279
4. 3. 3. 1. Oxidación de vinazas en condiciones supercríticas a escala de laboratorio	279
4. 3. 3. 1. 1. Eliminación de DQO.....	280
4. 3. 3. 1. 2. Ajustes de los datos de DQO.....	281
4. 3. 3. 1. 3. Determinación de la influencia de la temperatura.....	284
4. 3. 3. 1. 4. Adecuación de la ecuación cinética obtenida a los resultados experimentales.....	286
4. 3. 3. 1. 5. Evolución del efluente gaseoso.....	289
4. 3. 3. 1. 6. Balances de carbono.....	291
4. 3. 3. 1. 7. Comparación de la oasc de vinazas frente a otros residuos previamente estudiados.....	293
4. 3. 3. 2. Oxidación hidrotérmica de vinazas a escala de planta piloto.....	297
4. 4. PROCESO DE GASIFICACIÓN HIDROTÉRMICA.....	302
4. 4. 1. Proceso de gasificación en condiciones subcríticas (GASUB).....	303
4. 4. 1. 1. GASUB de glucosa.....	303
4. 4. 1. 2. GASUB residuos complejos.....	309
4. 4. 1. 2. 1. GASUB de lixiviados de RSU.....	309
4. 4. 1. 2. 1. 1. Influencia del coeficiente de oxidante.....	310
4. 4. 1. 2. 1. 2. Influencia de la concentración de residuo.....	312
4. 4. 1. 2. 1. 3. Influencia de la presencia de catalizador.....	314
4. 4. 1. 2. 2. GASUB de vinazas.....	315
4. 4. 1. 2. 2. 1. Influencia del catalizador.....	316
4. 4. 2. Proceso de gasificación en condiciones supercríticas (GASC).....	317
4. 4. 2. 1. Proceso GASC de glucosa.....	317
4. 4. 2. 1. 1. Repetibilidad de las pruebas experimentales.....	318
4. 4. 2. 1. 2. Influencia del coeficiente de oxidante.....	320
4. 4. 2. 1. 3. Influencia del tiempo de residencia.....	323
4. 4. 2. 1. 4. Influencia de la temperatura.....	325
4. 4. 2. 2. Proceso GASC de residuos complejos.....	327
4. 4. 2. 2. 1. Efecto del oxidante y catalizador en GASC de vinazas y taladrinas.....	327
4. 4. 2. 2. 2. Efecto de la temperatura en GASC del biocut 35.....	331
4. 4. 2. 2. 3. Efecto del coeficiente de oxidante en GASC del biocut 35.....	333
4. 4. 2. 2. 4. Estudio de la gasc de vinazas.....	336
4. 4. 3. Proceso GASC a escala de planta piloto.....	338

4. 4. 3. 1. Proceso de GASC del biocut35 en planta piloto.....	338
4. 4. 3. 2. Proceso de GASC de vinazas en planta piloto.....	342
4. 5. COMPARACIÓN DEL PROCESO OASC FRENTE AL PROCESO GASC.....	347
5. CONCLUSIONES.....	349
6. RECOMENDACIONES	359
7. BIBLIOGRAFÍA.....	363
LISTA DE TABLAS.....	399
LISTA DE FIGURAS.....	404
ACRÓNIMOS.....	413
NOMENCLATURA.....	415
ANEXOS.....	417

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El tratamiento de residuos industriales es una de las cuestiones de creciente preocupación para la conservación del medio ambiente. Estos residuos presentan uno de los problemas ambientales más importantes que va creciendo año tras año, pues el desarrollo económico de los países está relacionado de forma directa con la creación de industrias. Por tanto, se requieren soluciones específicas para cada tipo de actividad debido a la variabilidad en la composición de las corrientes residuales que se generan en los distintos sectores industriales. Con frecuencia las aguas residuales industriales contienen contaminantes de carácter tóxico, agravándose entonces la dificultad de su adecuado tratamiento para conseguir llevar a cabo de forma eficiente su eliminación, transformando los componentes tóxicos y peligrosos a productos finales inocuos. En este sentido, se están investigando nuevas tecnologías de depuración como alternativas a las convencionales, pues estas últimas en muchos casos no son capaces de tratar residuos tóxicos o simplemente consiguen la separación y acumulación de los componentes nocivos en alguna de las fases, sin solucionar realmente el problema ambiental.

Por otro lado, otra de las consecuencias de la actividad industrial de los últimos años ha sido la política seguida para el desarrollo de este sector, basada en la explotación indiscriminada de los recursos, sin tener en consideración su impacto en el entorno. Por tanto, desde el Protocolo de Kyoto (1997), convocado por la Organización de Naciones Unidas, en la Comisión de Cambios Climáticos muchas naciones acordaron la reducción de emisiones que contribuyen al llamado efecto invernadero, entre el 5 y 8 % para el 2012, tomando como base de comparación los niveles existentes en 1990. Todo ello pone en evidencia la

necesidad de buscar vías alternativas de obtención de energías “limpias”, que hagan posible una vía “suave” de desarrollo energético, único camino posible para un desarrollo sostenible. Por estas causas se tiende cada vez más al desarrollo de procesos de gestión y tratamiento encaminados a la valorización de los residuos y su aprovechamiento energético.

Dentro de las tecnologías avanzadas de depuración, los procesos hidrotérmicos han despertado un gran interés por su eficacia en la destrucción/eliminación de vertidos industriales de alta carga orgánica. Entre ellos, los procesos de oxidación hidrotérmica (oxidación en fase acuosa a elevadas presiones y temperaturas) se presentan como tecnologías innovadoras depurativas de gran interés, por sus grandes ventajas frente a los procesos de tratamiento convencionales y amplias posibilidades de aplicación. En función de las condiciones de operación, la oxidación hidrotérmica presenta dos variantes que se denominan oxidación húmeda y oxidación en agua supercrítica, en función de si las condiciones de presión y temperatura son inferiores o superiores al punto crítico del agua, respectivamente.

Por su parte, el proceso de gasificación hidrotérmica (gasificación en fase acuosa a elevadas presiones y temperaturas) se presenta como una posible vía de aprovechamiento energético de residuos mediante su transformación en un gas combustible de gran poder calorífico por su alto contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros. La diferencia fundamental con el proceso de oxidación hidrotérmica es el defecto de oxidante existente en el proceso de gasificación. Mediante este proceso se pueden tratar residuos industriales con un alto porcentaje de agua en su composición, los cuales no resultan aptos para su tratamiento mediante los métodos convencionales de gasificación térmica.

Los procesos hidrotérmicos en condiciones subcríticas tienen lugar en fase acuosa a presiones y temperaturas moderadas, generalmente en un rango de 50-200 bar y 100-325°C respectivamente. En el caso del proceso de oxidación en agua subcrítica (OASUB), se aplica a sustancias orgánicas e inorgánicas, disueltas en agua o en suspensión, se lleva a cabo en presencia de aire u oxígeno, dando lugar a una tecnología muy eficaz para el tratamiento de corrientes residuales demasiado concentradas o que contengan contaminantes tóxicos que impidan un tratamiento

biológico y demasiado diluidas para ser incineradas. En cuanto al proceso de gasificación hidrotérmica en condiciones subcríticas (GASUB), éste también se realiza en presencia de aire u oxígeno, pero en defecto, permitiendo aplicar este proceso a sustratos con un alto contenido de agua, para los cuales no resulta rentable su tratamiento mediante el proceso de gasificación convencional, por la necesidad de establecer un proceso previo de secado. El tratamiento mediante gasificación hidrotérmica supondría un doble beneficio, la eliminación del residuo y su aprovechamiento energético.

Si las condiciones de presión y temperatura de operación superan el punto crítico del agua (221 bar y 374°C), ambos procesos derivan en los denominados Oxidación en Agua Supercrítica (OASC) y Gasificación en Agua Supercrítica (GASC). En este caso se suman las ventajas de los procesos convencionales con las especiales características de los fluidos supercríticos, aumentando la eficacia de destrucción de los contaminantes en el caso de la oxidación, y su aprovechamiento energético en el caso de la gasificación, reduciendo, a su vez, el tiempo de reacción necesario y pudiendo obtenerse efluentes líquido y gaseoso de gran calidad.

Mientras que el proceso OASC presenta un alto grado de implantación, el proceso GASC está en su fase de inicio. Por tanto, son necesarias nuevas investigaciones que permitan un conocimiento más exhaustivo de ambos procesos para lograr la optimización y un amplio desarrollo comercial. En este trabajo de investigación se realiza el estudio a escala de laboratorio y se inicia el estudio en planta piloto de ambos procesos aplicados a diversos residuos industriales.

Un grupo importante de residuos generados en la industria son los “residuos oleosos” que incluyen, entre otros, los residuos generados por la industria de fabricación de grasas y aceites, las industrias de mecanizado de piezas metálicas, la industria petroquímica, etc. El tratamiento de estos residuos con las técnicas tradicionales genera unos lodos que en ocasiones no cumplen con los requerimientos establecidos por la legislación vigente para su deposición en vertederos. Otro importante grupo de residuos generados en las destilerías de alcohol vínico son las “vinazas”. Estos vertidos suelen ser almacenados en fosas sépticas o vertidos junto con las aguas residuales urbanas, constituyendo un peligro para el lugar donde se lleven a cabo los vertidos.

Existen en la bibliografía numerosos estudios de oxidación hidrotérmica tanto de compuestos modelo como de residuos reales y sobre la gasificación hidrotérmica de compuestos modelo. No obstante, resulta imprescindible complementar la información disponible con estudios de gasificación hidrotérmica de residuos reales y estudios a escala de planta piloto de ambos procesos, puesto que existe poca información al respecto.

El grupo de investigación Análisis y Diseño de Procesos con Fluidos Supercríticos de la Universidad de Cádiz (UCA), hace una década, inició el estudio del proceso de oxidación hidrotérmica y lo aplicó tanto a compuestos modelo como a residuos oleosos. Con la realización de este trabajo de investigación se ha ampliado el estudio de OASC a otros residuos y se inicia en el grupo de investigación, el estudio del proceso de gasificación hidrotérmica y su aplicación tanto a compuestos modelo como a residuos reales, además del escalamiento de ambos procesos a nivel de planta piloto.

Más concretamente, el presente trabajo se ha desarrollado en tres frentes: por una parte se ha ampliado los estudios de oxidación en agua supercrítica a escala de laboratorio a un nuevo residuo: las vinazas. Además, se ha estudiado el proceso de gasificación hidrotérmica a escala de laboratorio de un compuesto modelo como es la glucosa y dos residuos industriales: vinazas y taladrinas. Y por último, ambos procesos, oxidación y gasificación supercrítica, se han escalado a planta piloto. Dicha planta se ha validado con fenol. Finalmente, se ha desarrollado una simulación del proceso de oxidación que pueda servir de base para posteriores estudios de escalamiento de la tecnología a escala industrial.

Por todo lo expuesto, se decidió iniciar este trabajo de investigación siendo el Objetivo General de la presente Tesis Doctoral “realizar el estudio a escala de laboratorio y planta piloto de la viabilidad técnica de dos procesos hidrotérmicos: oxidación y gasificación en condiciones supercríticas aplicados al tratamiento de residuos de alta carga orgánica, con idea de eliminar completamente la materia orgánica causante de la contaminación e intentar recuperar el máximo del potencial energético de los residuos”. Este objetivo general se puede desglosar en los objetivos específicos que se indican a continuación:

1. Determinación de la carga contaminante y del potencial energético de los residuos a tratar.
2. Determinación de la cinética de reacción que rige el proceso de oxidación en condiciones supercríticas de vinazas a escala de laboratorio.
3. Validación de los equipos experimentales, a escala laboratorio, para el proceso de gasificación hidrotérmica con un compuesto modelo de la biomasa como es la glucosa
4. Estudio a escala de laboratorio del proceso de gasificación hidrotérmica de vinazas y taladrinas.
5. Puesta en marcha y validación de la planta piloto.
6. Estudio a escala planta piloto de los procesos de oxidación y gasificación en agua supercrítica de vinazas y taladrinas.
7. Desarrollo de un simulador para el proceso de oxidación hidrotérmica a escala de planta piloto y su validación.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2. 1. PROCESOS EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Los procesos en agua supercrítica se caracterizan básicamente por operar en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bar y 374°C, respectivamente).

En la figura 1 se presenta el diagrama de fases del agua. A lo largo de la curva de vaporización, a medida que aumentan la presión y la temperatura para las fases líquida y vapor en equilibrio, en el líquido disminuyen las interacciones intermoleculares debido a la expansión térmica. Por contra, para el vapor prevalece el efecto de la compresión frente al de expansión térmica, produciéndose un aumento de las interacciones. De este modo, las propiedades del líquido y del vapor se van acercando hasta que, llegados al punto crítico, coinciden. En ese punto, existe una sola fase (fase supercrítica) con propiedades intermedias entre las de los líquidos y los gases.

En estos procesos se eliminan los principales inconvenientes propios de los procesos llevados a cabo en condiciones por debajo del punto crítico gracias a las especiales propiedades que presenta el agua como medio de reacción en condiciones supercríticas (Shaw y col., 1991).

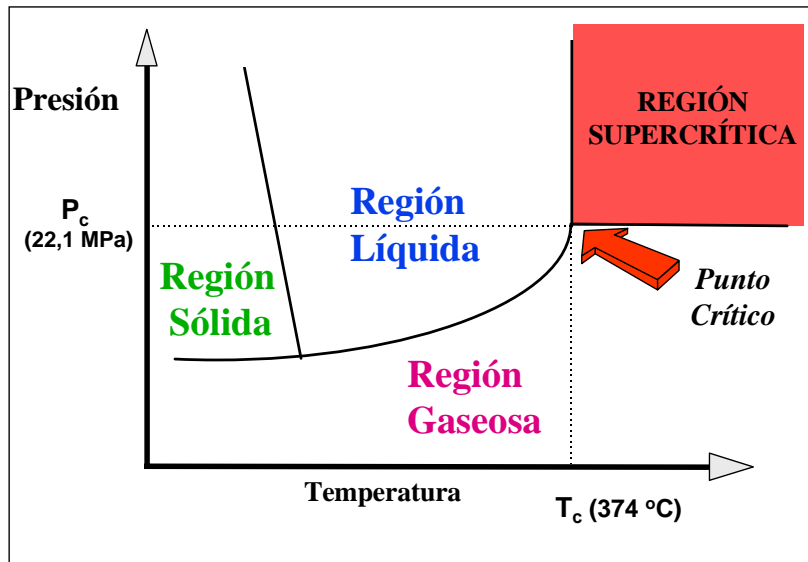


Figura 1. Diagrama de fases del agua.

2. 1. 1. PROPIEDADES DEL AGUA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Las propiedades del agua a presiones y temperaturas bajas han sido ampliamente estudiadas y su comportamiento es conocido. Sin embargo, en las cercanías del punto crítico estas propiedades sufren grandes modificaciones y no están tan bien caracterizadas.

Las especiales propiedades que presenta el agua en estado supercrítico han provocado que aumente el interés sobre su estudio como medio de reacción.

A continuación se detallan las principales características del agua supercrítica.

a) Densidad

En las cercanías del punto crítico del agua, la densidad es una función extremadamente dependiente de la presión, ya que el fluido es altamente compresible. De hecho, en dicho punto la compresibilidad se hace infinita por definición. Así, las propiedades dependientes de la densidad, tales como el parámetro de solubilidad, la constante dieléctrica del disolvente y el volumen molar parcial del soluto sufren grandes cambios al producirse pequeñas variaciones en la presión y la temperatura. En la figura 2 se presenta el diagrama temperatura-presión-densidad para el agua pura, donde TP representa el punto triple y CP es el punto crítico del agua.

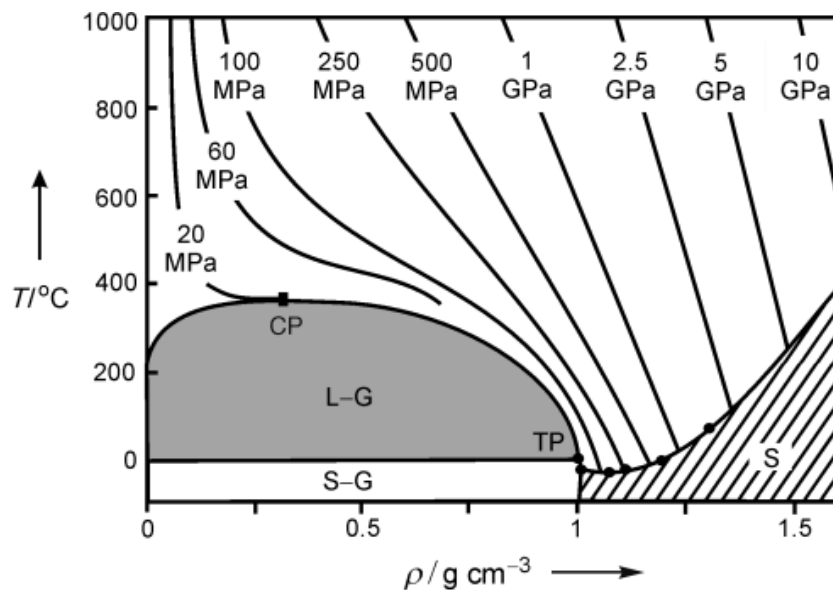


Figura 2. Diagrama temperatura-presión-densidad para el agua pura (Weingartner y Franck, 2005).

Como puede observarse, la densidad del agua supercrítica podrá controlarse desde valores cercanos a los del líquido hasta los valores próximos a los del estado gaseoso, simplemente variando las condiciones de presión y temperatura. En el punto crítico la densidad del agua, conocida como densidad crítica, es de 0,325

g/cm³. En la región crítica la densidad del agua es del orden de 0,1 g/cm³ (Weingartner y Franck, 2005).

b) Constante dieléctrica

La constante dieléctrica del agua a 25°C y 1 atm tiene un valor de 80 y es consecuencia de las uniones entre distintas moléculas por puentes de hidrógeno. Sin embargo, la constante dieléctrica del agua disminuye hasta un valor aproximadamente de 6 en el punto crítico (Weingartner y Franck, 2005) y hasta 1-2 a 450 °C, por lo que el agua supercrítica tiene un comportamiento más parecido a un disolvente apolar que a uno polar. En general, la constante dieléctrica disminuye al aumentar la temperatura y aumenta con el aumento de la densidad. En la figura 3 puede observarse la variación de la constante dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura y la densidad.

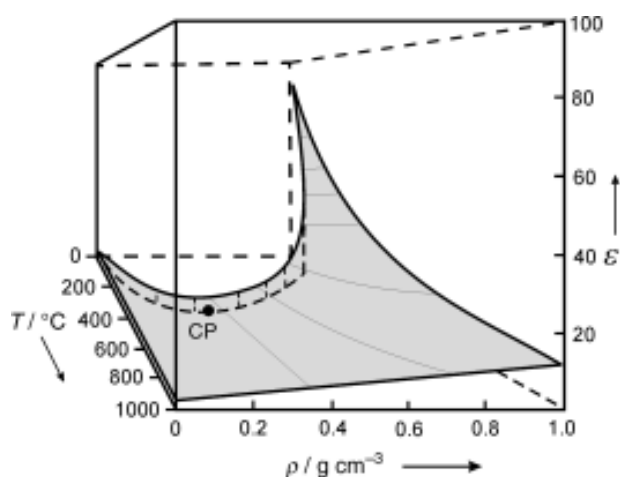


Figura 3. Variación de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la densidad (Weingartner y Franck, 2005).

Las interacciones que predominan en estas condiciones son las del tipo dipolo-dipolo. Así, el agua como fluido supercrítico es un disolvente eficaz para los compuestos orgánicos y es completamente miscible con gran cantidad de gases, incluido el oxígeno. Por lo que en los procesos hidrotérmicos en condiciones

supercríticas se forma una única fase desapareciendo las resistencias a la transferencia de materia.

Por otro lado, el pequeño valor de la constante dieléctrica hace que las sales inorgánicas se hagan prácticamente insolubles en agua supercrítica. Concretamente, para el NaCl la solubilidad llega a ser menor de 100 ppm y para el CaCl₂ puede ser menor de 10 ppm (Tester y col., 1993).

c) Producto iónico

El producto iónico, o la constante de disociación (K_w) del agua es hasta tres órdenes de magnitud mayores en la región líquida cercana al punto crítico que a temperatura ambiente. Esto significa que, en esas condiciones, pueden existir concentraciones mayores de los iones H⁺ y OH⁻, por lo que puede ser un medio efectivo para reacciones orgánicas catalizadas por ácidos y bases. Sin embargo, una vez que se supera el punto crítico, K_w disminuye drásticamente por lo que el agua se convierte en un medio pobre para las reacciones iónicas y se favorecen las reacciones de radicales libres. El proceso de oxidación en estas condiciones parece tener lugar a través de un mecanismo de radicales libres (Li y col., 1991) y a su vez estas reacciones se necesitan para formar gases tales como el hidrógeno o metano, ambos deseados en mayor o menor medida en el proceso de gasificación. Por lo tanto, esta propiedad del agua supercrítica favorece en gran medida los procesos antes mencionados. En la figura 4 pueden observarse estas variaciones con la temperatura.

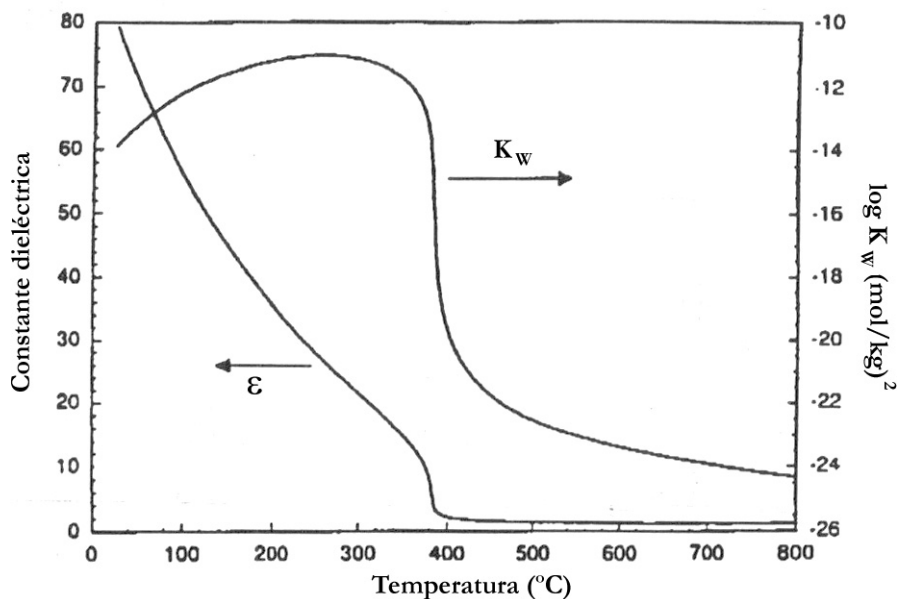


Figura 4. Variación de la constante dieléctrica (ϵ) y el producto iónico del agua (K_w) con la temperatura a 250 bar (Tester y col., 1993).

d) Viscosidad

El agua supercrítica presenta una viscosidad un orden de magnitud menor que el agua líquida y, por lo tanto, los coeficientes de difusión y movilidad iónica son un orden de magnitud mayor.

Cuando la densidad del agua supercrítica es alta, su viscosidad es baja comparada con la que corresponde al líquido en condiciones normales. De este modo las moléculas de soluto difunden con facilidad a través del agua supercrítica, hecho que ayuda a que sea un medio muy favorable para que las reacciones tengan lugar a gran velocidad.

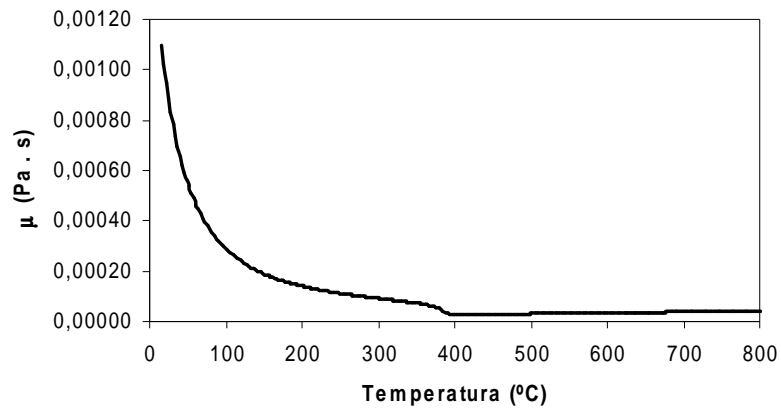


Figura 5. Variación de la viscosidad (μ) con la temperatura a 250 bar.

e) Calor específico

El calor específico varía en un amplio rango de presión y temperatura, con valores que tienden a infinito en la cercanía del punto crítico. Esto se debe al aporte energético que se necesita para realizar la fuerte expansión térmica que sufre el agua en las cercanías del punto crítico (Shaw y col., 1991).

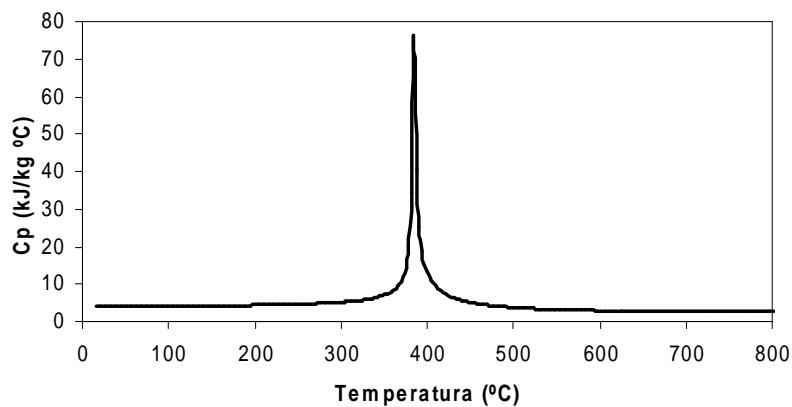


Figura 6. Variación de la capacidad calorífica (C_p) con la temperatura a 250 bar.

f) Conductividad térmica

La conductividad térmica del agua aumenta, a presión constante, con la temperatura hasta alcanzar un máximo a los 250°C para disminuir levemente a temperaturas supercríticas como consecuencia de la ruptura de los puentes de hidrógeno.

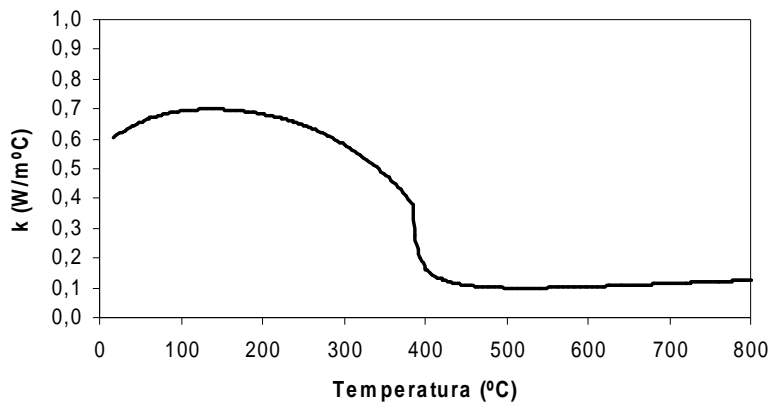


Figura 7. Variación de la conductividad térmica (k) con la temperatura a 250 bar.

2. 2. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS EN ESTUDIO

2. 2. 1. RESIDUOS OLEOSOS

Un grupo importante de residuos generados en la industria son los “residuos oleosos”. En este grupo se incluyen, entre otros, los residuos generados por la industria de fabricación de grasas y aceites naturales, las taladrinas usadas que se generan en las industrias de mecanizado de piezas metálicas, los aceites lubricantes usados en un sin fin de aplicaciones, etc.

2. 2. 1. 1. RESIDUOS DE TALADRINAS

Se conoce como taladrinas, a los productos empleados como fluidos de corte y mecanizado, que se aplican al contacto pieza-herramienta para mejorar la operación en la que participan, esto es, para lograr un mejor acabado superficial, una producción más elevada y una vida más larga de la herramienta o la instalación.

Las taladrinas, como todos los fluidos de mecanizado, se emplean básicamente en la transformación del metal y en menor medida en la del vidrio. Las funciones principales de los fluidos utilizados en la fabricación de piezas metálicas son:

- la lubricación, con objeto de prolongar la vida de las herramientas y reducir la energía de fricción,
- la refrigeración, con el fin de evitar un sobrecalentamiento de las piezas y herramientas,
- la evacuación de limaduras, indispensable para evitar el efecto abrasivo de las mismas y poder proseguir con la actividad en cuestión.

La composición de las taladrinas se elige en función del objeto básico de la operación teniendo siempre en cuenta que el mejor lubricante es el aceite y el mejor refrigerante es el agua, por lo tanto la taladrina incluye en su formulación una cierta cantidad de aceite y, para aumentar su capacidad refrigerante, se incluye agua. Procesos que generan importantes fricciones (extrusión de tubos, laminación) emplearán fluidos con alto poder lubricante, es decir, aceite o taladrinas emulsionables. Al contrario, procesos que generan mucho calor (taladrado, fresado, rectificado, etc.) se refrigerarán con agua o taladrinas de alto contenido en agua.

Además de los anteriores compuestos, los fluidos de corte han de incorporar otro gran conjunto de aditivos, entre los que cabe destacar a los siguientes: tensioactivos (sulfonatos de sodio, glicoles), inhibidores de la corrosión (aminas, amidas, boratos, nitritos, etc.), humectantes (alcoholes, fosfatos, etc.) antiespumantes (ésteres, siliconas, derivados etoxilados), biocidas (formoles, fenoles, etc.), aditivos para operación a alta presión, etc.

2. 2. 1. 2. TIPOS DE TALADRINAS SEGÚN SU COMPOSICIÓN

Como se ha mencionado, la composición de las taladrinas varía básicamente en función de la finalidad de la aplicación y el material a transformar. Las taladrinas pueden contener todas o parte de las sustancias mencionadas anteriormente y la proporción aproximada de los mismos se muestra en la tabla 1.

Las taladrinas se comercializan como concentrados que posteriormente son diluidos “in situ” con agua. Existen numerosos productos estándar de las diferentes empresas suministradoras, aunque en ocasiones se realizan formulaciones específicas para cada cliente.

Las taladrinas pueden clasificarse, de modo simplificado, en tres tipos:

- Taladrinas minerales, a base de emulsiones de aceite. El concentrado se aplica al 5% (variando del 3 al 10% según la clase) y contiene un 60 a 80% de aceites minerales o vegetales, un 20% de emulgentes, hasta un 10% de agua y un 10% de aditivos varios como anticorrosivos, bactericidas y aditivos de extrema presión. Se emplean en operaciones en las que la función lubricante de la taladrina es prioritaria, como la laminación y la embutición.
- Taladrinas semi-sintéticas. El concentrado se aplica entre el 2 y el 6% y contiene como base entre un 20 y 50% de agua, un 10 a 40% de aceite mineral o sintético, un 10 a 30% de emulgentes y un 10 a 30% de aditivos varios, básicamente anticorrosivos. Su uso se extiende a operaciones en las que la lubricación y refrigeración son importantes, como es el mecanizado (taladrado, fresado,...) y el rectificado.
- Taladrinas sintéticas. El concentrado se aplica de media al 2,5% (entre el 2 y el 5%). Su composición incluye un 40 – 60% de agua y aditivos varios como humectantes en un 20%, un 15 a 40% de anticorrosivos y un 10% de otros aditivos, pudiendo contener reducidas proporciones de aceite. Se emplea en operaciones en las que la función refrigerante de la

taladrina es prioritaria, como es el mecanizado a alta velocidad y el rectificado.

En general, las grandes empresas del sector utilizan simultáneamente diferentes tipos de taladrinas, dado que existen muchos tipos de mecanizados diferentes, que requieren fluidos de corte de distintas propiedades.

Tipo de fluido de mecanizado	Composición en concentrados (% vol.)				Disolución en agua (% vol.)	
	Agua	Aceite	Emulgentes	Aditivos	Rango	Usual
Aceite de corte	0	96	0	4	-	-
Taladrina						
- Emulsión aceite	<10	60-80	20	10	3-10	5
- Emulsión semisintética	20-50	10-40	10-30	10-30	2-6	2-6
- Solución sintética	40-60	<5	>0	40-60	2-5	2-5

Tabla 1. Composición aproximada de los diferentes tipos de taladrina y otros fluidos de mecanizado. (IHOBE, 1999).

2. 2. 1. 3. CARACTERÍSTICAS DE LOS RESIDUOS DE TALADRINAS

Durante el proceso de aplicación, la taladrina pierde sus propiedades lubricantes, es decir, se va agotando progresivamente. Existen dos causas fundamentales para ello. Por un lado el “stress” mecánico y térmico del proceso sobre la taladrina y por otro la acumulación de sustancias contaminantes que se van incorporando, como aceites parásitos, partículas sólidas y bacterias.

Las taladrinas se desechan, considerándose agotadas cuando:

- el resultado del mecanizado no es óptimo (calidad superficial de piezas, precisión, corrosión de herramientas),

- la composición inicial ha sufrido alteraciones importantes (por ejemplo, disminución de concentración de aditivos) que dificultan una redosificación,
- se inicia el proceso de descomposición microbiológico, con los consiguientes olores y pérdidas de propiedades,
- la concentración de sustancias contaminantes como nitritos, nitrosaminas, gérmenes, metales pesados... es elevada y puede causar problemas de salud laboral.

La generación de taladrina agotada, es decir, el cambio del baño por contaminación o descomposición del mismo, se puede evitar en numerosas ocasiones por adopción de medidas adecuadas. Las medidas preventivas van básicamente dirigidas a:

- alargar la vida de los baños
- reducir derrames y arrastres
- implantar procesos de escasa generación de residuos

De estas medidas preventivas, alargar la vida del baño es el factor de ahorro económico y ecológico más importante en una sección de mecanizado, ya que el alargamiento de la vida de los baños implica directamente una reducción en el volumen de generación de residuos de taladrinas. Las principales acciones para conseguirlo son: emplear agua desionizada para realizar las reposiciones de taladrina, y así evitar, reducir o extraer los principales contaminantes que reducen la estabilidad y eficacia de las taladrinas (aceites parásitos, partículas sólidas metálicas, microorganismos,...), y realizar controles periódicos de la calidad de los baños para detectar a tiempo síntomas de degradación y tomar medidas necesarias para estabilizarlos.

La generación de baños agotados de taladrina es hoy por hoy reducible pero no inevitable. Así, el consumo de taladrina concentrada supera las 2200 toneladas anuales en la Comunidad Autónoma del País Vasco, que tras su utilización, dan lugar a un total de 31500 toneladas de residuos de taladrinas agotadas (IHOBE, 1999), y sólo el 42% de estos residuos se tratan de modo adecuado en la propia empresa o entregándose a un gestor autorizado; el resto, se vierte directamente a

los colectores de saneamiento o a cauces de los ríos. Por su parte, la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía cifra la producción de residuos derivados de la utilización de taladrinas en 2000 toneladas/año.

Las taladrinas agotadas tienen cualidades irritantes y ecotóxicas debido a que contienen metales pesados, biocidas, gérmenes nocivos y productos de descomposición de carácter maloliente y/o tóxico, nitrosaminas, compuestos de boro, etc., que en caso de contacto con la piel pueden causar irritaciones y daños en los operarios. Por estas razones, la normativa española clasifica este residuo como peligroso. La Ley de Residuos 10/98 y los Reales decretos 833/88 y 952/97 regulan la manipulación y la gestión de estos residuos. Por todo esto, la evacuación de los vertidos de taladrinas a los colectores ocasiona importantes problemas operativos en las instalaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR).

Todo lo anterior implica la necesidad incuestionable de tratar los vertidos procedentes de la utilización de las taladrinas previamente a su evacuación a los cauces receptores o a los colectores municipales. Por ello, es necesario conocer las ventajas y desventajas de las tecnologías de tratamiento más empleadas, tanto si se aplican en la propia fábrica como si se recurre a un gestor autorizado externo.

2. 2. 1. 4. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO APLICABLES

Las industrias generadoras de residuos de taladrinas se enfrentan a una difícil situación debido a que muchos sistemas de tratamiento necesitan ser actualizados o renovados a consecuencia del incremento en la rigurosidad de las regulaciones medioambientales y a dificultades en el tratamiento de las aguas residuales conteniendo taladrinas. Estas dificultades se deben, en parte, a los recientes cambios en la formulación de las taladrinas, que han pasado a ser en su mayoría sintéticas (gran porcentaje de aditivos y de agua), en detrimento de las taladrinas a base de emulsiones de aceite, siendo más difícil proceder a la ruptura de la emulsión y por tanto a la separación de la fracción oleosa de la taladrina.

Existen varios métodos diferentes para el tratamiento de los fluidos de corte, de los cuales se hará referencia a continuación.

2. 2. 1. 4. 1. MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS

2. 2. 1. 4. 1. 1. Métodos químicos

Son los métodos que más se emplean para el tratamiento de los residuos de fluidos de mecanizado, debido a su gran adaptabilidad tanto a volúmenes muy grandes de agua residual como a pequeños volúmenes (Burke, 1991). Pueden diferenciarse dos categorías básicas: separación de fases con sales inorgánicas y con polímeros.

Todos los métodos químicos de tratamiento se basan fundamentalmente en la atracción y neutralización de las cargas superficiales. Lógicamente, la mejor forma de separar o romper la emulsión es cancelar la carga superficial negativa de las gotas de aceite. Históricamente, esto se ha llevado a cabo mediante la adición de ácidos inorgánicos como sulfúrico o clorhídrico y sales tales como cloruro sódico, cloruro cálcico, sulfato y cloruro hierro y de magnesio y sulfato de aluminio. En el método químico, la adición de una cantidad suficiente de catión dará lugar al proceso de desemulsificación. Este método es más adecuado para residuos formados básicamente por emulsiones de aceite.

A lo largo de los años, se han desarrollado fluidos de mecanizado más estables, adicionando agentes emulsionantes y dispersantes, para resistir el ataque de las sales presentes en las aguas duras y los cationes liberados en los procesos de corte y mecanizado de los metales, que tienden a romper la emulsión de los fluidos. Así, los fluidos formulados para resistir estos ataques son los que presentan mayor dificultad frente al método químico.

Debido a que nunca se conoce exactamente la composición del residuo a tratar y a la interacción entre las mezclas de fluidos de mecanizado, el procedimiento, más que una ciencia, es un arte a base de pruebas y errores.

Uso de polímeros

El fundamento básico de la utilización de polímeros es similar al de adición de sales inorgánicas, esto es, añadir cationes para desestabilizar las cargas aniónicas. Ocasionalmente es necesario utilizar además ácidos, sales inorgánicas e hidróxido sódico, aunque las cantidades necesarias son menores cuando se emplean polímeros. Los polímeros se basan en compuestos orgánicos de alta carga y la formulación de estos compuestos se encuentra patentada. Estos polímeros pueden ser aniónicos o no iónicos, y el uso de uno u otro tipo depende de los resultados obtenidos en pruebas a escala laboratorio.

Algunos inconvenientes asociados al uso de polímeros se enumeran a continuación:

- 1.- Los polímeros son caros. Un mal uso puede dar lugar a un elevado coste para el tratamiento.
- 2.- Las fases aceitosas recuperadas, aunque contienen menor cantidad de agua que al emplear el método químico, pueden ser más difícil de desmenuar, por lo que el proceso puede ser más costoso.
- 3.- Algunos tipos de polímeros tienen un estrecho rango de aplicación. En un sistema de tratamiento con grandes variaciones en las características de los residuos, el uso de polímeros puede tener sus limitaciones.
- 4.- Debido a que la química de los polímeros está patentada, el operador de la planta de tratamiento puede no ser capaz de resolver los problemas del sistema de manera sencilla, por lo que se necesita un operador bien formado o una asistencia *in situ* del suministrador.

2. 2. 1. 4. 1. 2. Separación por membranas

Para la separación de fluidos de mecanizado, la microfiltración (0,1 a 8,0 micras) no presenta una membrana lo suficientemente fuerte para proporcionar una separación adecuada, especialmente para fluidos semisintéticos y sintéticos. Al otro lado del espectro, las membranas de ósmosis inversa (10^{-4} a 10^{-3} micras) se ensucian fácilmente con los compuestos orgánicos, especialmente con aceite. De

este modo, los estudios se han centrado en la ultrafiltración (10^{-3} a 10^{-1} micras) como la técnica de separación por membranas más adecuada, proporcionando separaciones eficaces y una vida de las membranas de hasta 4 años. Se trata de un proceso de separación por membrana a baja presión, utilizando un tanque, una bomba, un pre-filtro y una membrana de ultrafiltración.

Aunque la ultrafiltración tiene la ventaja de una simplicidad mecánica frente al método químico, hay algunas limitaciones fundamentales del proceso (Burke, 1991).

- 1.- La temperatura del fluido a tratar no debe exceder de 40°C en un período de tiempo continuo, pues podría dañarse permanentemente la membrana.
- 2.- El pH juega un papel importante en la duración de la membrana. Algunas membranas pueden tolerar rangos de pH variables, sin embargo, el rango de operación usual está entre 2,5 y 12.
- 3.- Un nivel alto de sólidos pueden obturar irreversiblemente los microporos de la membrana.
- 4.- Grandes cantidades de grasas libres, tales como aceites de corte no emulsionados pueden ensuciar las membranas, en algunos casos de forma permanente.
- 5.- Los disolventes, especialmente aquellos que atacan los plásticos, pueden destruir literalmente las membranas.
- 6.- Las membranas deben mantenerse húmedas y limpias cuando no se usan, o puede tener lugar un ensuciamiento por bacterias, siendo en algunos casos irreversible.
- 7.- Ciertos compuestos orgánicos de bajo peso molecular y metales disueltos pueden atravesar la membrana.

2. 2. 1. 4. 1. 3. Método de evaporación

Este método se considera normalmente útil para pequeños volúmenes de residuo, ya que incluso cuando opera en las condiciones óptimas el proceso consume gran cantidad de energía (Burke, 1991).

En el caso de este tipo de tratamiento, los fluidos evaporados se expulsan directamente a la atmósfera y no pasan por ninguna planta de tratamiento de gases (en la mayoría de los casos, se necesita un permiso para poner en marcha un evaporador y descargar los efluentes a la atmósfera).

Las características del efluente líquido procedente de un evaporador atmosférico son normalmente de una excelente calidad. Algunos inconvenientes son:

- 1.- Requiere un elevado consumo energético por litro de residuo evaporado.
- 2.- Presenta riesgos de explosión o incendio cuando no se emplean los fluidos adecuados o no se siguen todas las medidas de seguridad.
- 3.- Se necesita, en la mayoría de los países, un permiso de emisiones gaseosas.
- 4.- Los gases pueden ser corrosivos y de mal olor, especialmente al tratar fluidos sulfurosos.
- 5.- Se necesita grandes espacios para el tratamiento de volúmenes diarios.
- 6.- Los evaporadores asistidos con vacío, aunque tienen menor gasto energético, son de mayor complejidad y requieren un mayor mantenimiento de operación.

Es importante destacar que incluso el método de tratamiento más caro, la evaporación, representa un ahorro considerable frente al vertido directo.

2. 2. 1. 4. 1. 4. Otras alternativas

Actualmente aparecen en la bibliografía nuevas tecnologías que están siendo investigadas para el tratamiento de residuos de taladrinas. Entre ellas se encuentran la electrocoagulación (Álava y col., 1994), tratamiento integrado coagulación/floculación-ultrafiltración (Benito y col., 1997), etc.

2. 2. 1. 4. 2. MÉTODOS DESTRUCTIVOS

2. 2. 1. 4. 2. 1. Tratamientos biológicos

Tal y como se ha expuesto con anterioridad, una de las características que deben reunir los aceites de corte o taladrinas es “no ser fácilmente biodegradables” y para ello incluyen algunos aditivos específicos en su formulación. En los fluidos de corte tradicionales se combatía el desarrollo bacteriano mediante la utilización de bactericidas y fungicidas, con el inconveniente de perder sus características con el tiempo y de ser selectivos sobre familias de microorganismos, con el consiguiente desarrollo en las instalaciones de floras autóctonas resistentes. El descubrimiento de productos resistentes a las bacterias, como los compuestos de boro y los poliglicoles, ha permitido desarrollar fluidos denominados “bioestáticos”, más resistentes a la degradación microbiana. De este modo, es obvio que la aplicación de tratamientos biológicos presentará graves problemas como única etapa de tratamiento. Normalmente, tras un tratamiento principal fisicoquímico que se limita a reducir la carga contaminante y eliminar tóxicos, en una segunda etapa, el tratamiento biológico se encarga del afinamiento del residuo.

El tratamiento biológico de las taladrinas comenzó a investigarse hace aproximadamente 25 años, utilizándose principalmente el proceso aeróbico en lecho fluidizado (Kim y col, 1992b) y el proceso de lodos activos (Kim y col., 1992a). En general, estos sistemas de tratamiento muestran una eliminación eficaz de los compuestos orgánicos biodegradables, pero en los efluentes tratados permanece una cantidad sustancial de compuestos orgánicos residuales, que parecen ser no biodegradables o difícilmente biodegradables. Debido a que la porción no biodegradable puede ser considerable (35 %), puede necesitarse un tratamiento adicional en función de los límites legales que se necesiten alcanzar.

También se han desarrollado métodos combinados que utilizan procesos biológicos y físicos, como es el caso de un reactor biológico de crecimiento suspendido combinado con una unidad de ultrafiltración (Sutton y Mishra, 1996). Este sistema es particularmente útil cuando son necesarios largos tiempos de retención para los sólidos biológicos, pues en estos casos la retención física y

posterior hidrólisis son críticas para conseguir la degradación biológica de los contaminantes.

En un trabajo de investigación de nuestro Departamento (Álvarez, 1998) se estudió la biodegradabilidad aerobia de aguas con residuos de taladrinas, previamente tratadas por métodos convencionales y sin tratar. En el caso del residuo tratado, una vez diluido se obtuvo una biodegradabilidad del 50-55% de reducción del carbono orgánico total en 8-10 días. Sin embargo, el residuo bruto resultó ser no biodegradable en las condiciones estudiadas.

2. 2. 1. 4. 2. 2. Incineración

Generalmente, los aceites usados se caracterizan por la facilidad que presentan, sin apenas tratamiento, para la obtención de energía calorífica por combustión directa. Esto ha impedido en muchos casos la realización de una gestión medioambientalmente correcta del aceite usado ya que, un volumen importante ha sido quemado durante años sin control medioambiental alguno (Quintana, 1992).

Sin embargo, los residuos de taladrinas siempre presentan una proporción elevada de agua, por lo que la incineración no es un método viable de tratamiento.

Actualmente, como ya se ha comentado, las técnicas de tratamiento más empleadas se basan principalmente en métodos químicos de separación de fases, y en menor medida técnicas de evaporación y ultrafiltración. La aplicación de estas técnicas presenta unos costes elevados para atender a las exigencias de la legislación en vigor y pueden generar otros residuos de difícil tratamiento y elevada polución ambiental.

2. 2. 1. 4. 2. 3. Oxidación hidrotérmica sub- y supercrítica

El tratamiento de los residuos oleosos con las técnicas tradicionales genera unos lodos que en ocasiones no cumplen con los requerimientos establecidos por la legislación vigente. En muchos casos, su disposición final se basa en la

acumulación en vertederos controlados, por lo que no son realmente eliminados desde un punto de vista ambiental.

En este sentido, la oxidación hidrotérmica se presenta como una tecnología limpia en el tratamiento de residuos difícilmente biodegradables y de alta toxicidad, por lo que podría ser una alternativa viable a los tratamientos convencionales en el caso de los residuos oleosos.

El proceso de oxidación en agua supercrítica, pese a su potencial prometedor, aun se encuentra en fase de implantación, por lo que son fundamentales los estudios de investigación sobre numerosos aspectos relacionados con la búsqueda de materiales, modelización de la cinética, experimentos a escala de planta piloto, simulaciones del proceso, etc.

Existen en la bibliografía numerosos estudios cinéticos de oxidación de compuestos puros que se han elegido como modelo para aportar datos cinéticos que ayude a comprender la naturaleza del proceso y los mecanismos de oxidación. Entre dichos compuestos modelo se encuentran: metano, metanol, etanol, ácido acético, ácido fórmico, glucosa, acetamida, amoníaco, fenol, cloro-fenoles, monóxido de carbono, hidrógeno, etc. No obstante, existen escasos estudios en la bibliografía sobre la aplicación de los procesos hidrotérmicos a los residuos oleosos y sólo referencias puntuales en el caso concreto de los fluidos de corte.

En la presente *Memoria* se ha realizado el estudio a escala de planta piloto de un tipo de taladrina comercial denominada Biocut 35, comparando dichos resultados con los obtenidos a escala de laboratorio en un trabajo previo de nuestro grupo de investigación (Sánchez-Oneto, 2005).

En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se estudió la oxidación húmeda de residuos oleosos procedentes de las sentinas de los buques (López, 1996; Portela y col., 2003). Se estudió el tratamiento de aceites de motor y fuel-oil en un rango de temperaturas de 200 a 350°C, proponiéndose un modelo cinético que describe la evolución del proceso de oxidación en términos de contenido en grasas y DQO. Posteriormente, se estudió la oxidación hidrotérmica

en condiciones sub y supercríticas de una taladrina semisintética de composición simplificada (Portela, 2000). La formulación de la taladrina se corresponde con la taladrina comercial denominada Servol, suministrado por la empresa Brugarolas, que era uno de los fluidos de corte más usados por la empresa DELPHI AUTOMOTIVE SYSTEMS. Para la taladrina estudiada, se modelizó satisfactoriamente la cinética de oxidación mediante la aproximación de cinética de pseudo-primer orden para describir la evolución del proceso en términos de DQO y COT. Además se probó un modelo cinético generalizado recogido en la bibliografía (Li y col., 1993) y se propuso una modificación a dicho modelo, incluyendo el compuesto intermedio de reacción de mayor importancia obtenido, el monóxido de carbono (Portela y col., 2001b). Por último se estudió la optimización del proceso adicionando peróxido de hidrógeno como generador de radicales que aceleran las reacciones de oxidación a menores temperaturas (Portela y col., 2001a).

Se han encontrado otras referencias en las que se estudia la oxidación húmeda de aceites de arenas bituminosas (Adegbesan y col., 1986) y aceites ligeros (Xia y col., 1995), y un estudio anterior (Goldacker y col., 1996) se propone la extracción con CO₂ supercrítico de contaminantes de un aceite lubricante, para en una segunda etapa llevar a cabo la oxidación de los mismos en el propio CO₂ supercrítico como medio de reacción.

En 1996, el Departamento de Energía de los Estados Unidos inició un programa para investigar la efectividad del proceso OASC en el tratamiento de residuos altamente clorados, conteniendo metales pesados y compuestos radioactivos (García, 1996). Como sustituto de un residuo real se utilizó un aceite de corte altamente clorado (TRIM SOL) y se realizaron siete pruebas en un reactor de tanque (MODAR) a temperaturas de 600-620°C, obteniéndose una eliminación mayor del 99,9 %.

Cansell y colaboradores (1998) hicieron una prueba de oxidación supercrítica de aceites de corte para estudiar la influencia de la alta concentración de cloruros en la corrosión del reactor y en la composición de metales en el efluente. Obtuvieron una reducción del carbón orgánico disuelto del 88,8%,

trabajando a 490°C y 15 segundos de reacción. Detectaron mayor cantidad de metales a la salida, demostrando por tanto que tuvo lugar corrosión del reactor.

En la Universidad de Valladolid se han realizado algunas pruebas de oxidación supercrítica de residuos de taladrinas a escala de planta piloto (Soria, 1998), obteniendo eliminaciones de DQO de hasta 99,9 % a temperaturas cercanas a 600°C y tiempos de reacción de unos 2 minutos. No obstante, el efluente líquido sobrepasaba los niveles de vertido por el contenido en nitratos y un pH cercano a 2.

En la Universidad Técnica Nacional de Grecia se ha llevado a cabo el tratamiento de los residuos oleosos procedentes de una unidad de producción de lubricantes de una compañía de petróleos mediante oxidación húmeda (Zerva y col., 2003). El residuo oleoso tratado estaba compuesto principalmente por alcoholes y compuestos fenólicos, presenta una DQO de $\approx 11 \text{ gO}_2/\text{l}$ y pH en torno a 7,82. El rango de temperaturas estudiado fue de 180-260°C, y presión de 100 bar. Trabajando a 260°C y tiempos de reacción de 50-90 minutos, obtuvieron eliminaciones de DQO del 65-70%.

En un trabajo previo de nuestro grupo de investigación (Sánchez-Oneto, 2005), base y precedente fundamental de la presente Memoria, se estudió la cinética de oxidación de una taladrina semisintética (Biocut 35). Para la taladrina estudiada, con cantidades limitantes de oxidante y hasta un 20% de exceso, el proceso de oxidación puede representarse mediante una cinética de primer orden respecto a la concentración de materia orgánica y de orden 0,58 respecto a la concentración de oxígeno (Sánchez-Oneto y col., 2008). Por encima de un 200% de exceso de oxidante, resulta más adecuado un modelo cinético de pseudo-primer orden en dos etapas: una primera rápida y una segunda lenta (Sánchez-Oneto y col., 2007). En todos los casos, la dependencia de las constantes de velocidad con respecto a la temperatura se ajusta a una ecuación de tipo Arrhenius. Además se determinó experimentalmente el calor de reacción del proceso de oxidación hidrotérmica de la taladrina seleccionada.

A modo de comparativa, la tabla 2 presenta las principales características de algunas alternativas de tratamiento de residuos aceitosos, incluyendo los procesos de oxidación hidrotérmica, objeto del presente trabajo de investigación.

Características	Método químico	Técnicas con membranas	Proceso biológico	Oxidación húmeda	Proceso OASC
Proceso establecido	Si	Si	Si	Si	No
Eficacia eliminación aceite	Variable	Muy elevada	Baja	Elevada	Total
Variación flujo alimentación	Causa algunos problemas	Bajo efecto	Puede causar graves problemas	Ningún efecto	Ningún efecto
Variación en la concentración	Causa graves problemas de funcionamiento	Muy bajo efecto	Causa graves problemas	Bajo efecto	Bajo efecto
Sólidos en suspensión	Pueden causar fallos en los equipos	Puede obturar la membrana.	Bajo efecto	Puede causar problemas	Puede causar problemas
Espacio requerido	Grande	Moderado-bajo	Grande	Bajo	Bajo
Mantenimiento	Bajo	Moderado	Bajo	Alto	Alto
Eliminación de lodos	1 vez al mes	Cuando se limpia la membrana	Se van eliminando continuamente	No se generan	Se van eliminando continuamente
Reactivos	20 ppm mínimo	Ninguno	Aire	Oxidantes si no se emplea aire	Oxidantes si se emplea aire
Sustitución componentes del proceso	Con frecuencia	Sustitución membranas cada 3-5 años	Escasos	Reactor cuando aparezca corrosión	Reactor cuando aparezca corrosión

Tabla 2. Comparativa entre diferentes alternativas de tratamiento de residuos aceitosos (Método químico y técnicas con membranas adoptado de Benito y col., 1997).

2. 2. 2. RESIDUOS DE VINAZAS

2. 2. 2. 1. TIPOS DE VINAZAS

Dentro de las industrias alimentarias se encuentran las destilerías, cuyos principales residuos denominados vinazas, presentan una problemática muy acusada.

Las vinazas responden a una naturaleza que deriva de la materia prima usada en la destilación: caña de azúcar, melazas, manzanas, patatas, granos de cereales, vinos y subproductos de la vinificación (orujo, lías, etc.), aunque todas ellas muestran como características comunes, su carácter ácido y su elevada carga orgánica.

Las vinazas de vino se obtienen por destilación directa de vinos, cuyo volumen es importante en nuestro país por el carácter excedentario de la producción vitivinícola.

En el proceso normal de vinificación la obtención del mosto no es homogénea, pues existe el obtenido en las primeras fases como consecuencia del desvinado o escurrido de la uva rota sin establecerse presión alguna sobre el grano que se denomina primera yema, el obtenido a pequeñas presiones que se denomina segunda yema (ambas constituyen el mosto de yema) y el obtenido a presiones superiores a 7 Kg/cm² que se denomina prensa. Esta última fracción de prensa constituye del 8-10% del total obtenido y debido a su calidad inferior no se utiliza para vino de “uso de boca” sino que va destinada directamente a la destilación para la producción de alcohol. Una vez acabado el prensado de la uva, queda dentro de la prensa un residuo constituido por la piel, pulpa y semillas, más o menos agotadas, que es el orujo. La decantación de las levaduras y la insolubilización de los bitartratos durante la fermentación producen unos turbios o depósitos denominados lías.

En las destilerías vnicas dependiendo de la materia prima que se utilice se obtienen directamente de las columnas de destilación diferentes tipos de vinazas

como son: las vinazas de vino, que se obtienen en la destilación de los vinos prensa; las vinazas de piquetas y las vinazas de lías. Las piquetas provienen de la fermentación de los azúcares presentes en los orujos. En algunas destilerías, además de la obtención de alcohol, se procede a la recuperación del ácido tartárico existente en las vinazas o en algunas de las materias primas utilizadas en el proceso dando lugar a dos nuevos tipos de vertidos como son: las vinazas de lías destartarizadas y las aguas madres.

El procedimiento de trabajo de una destilería vínica donde se emplea como materia prima vinos, orujos y lías y se recupera tartárico está indicado en la figura 8, así como los distintos vertidos que se producen.

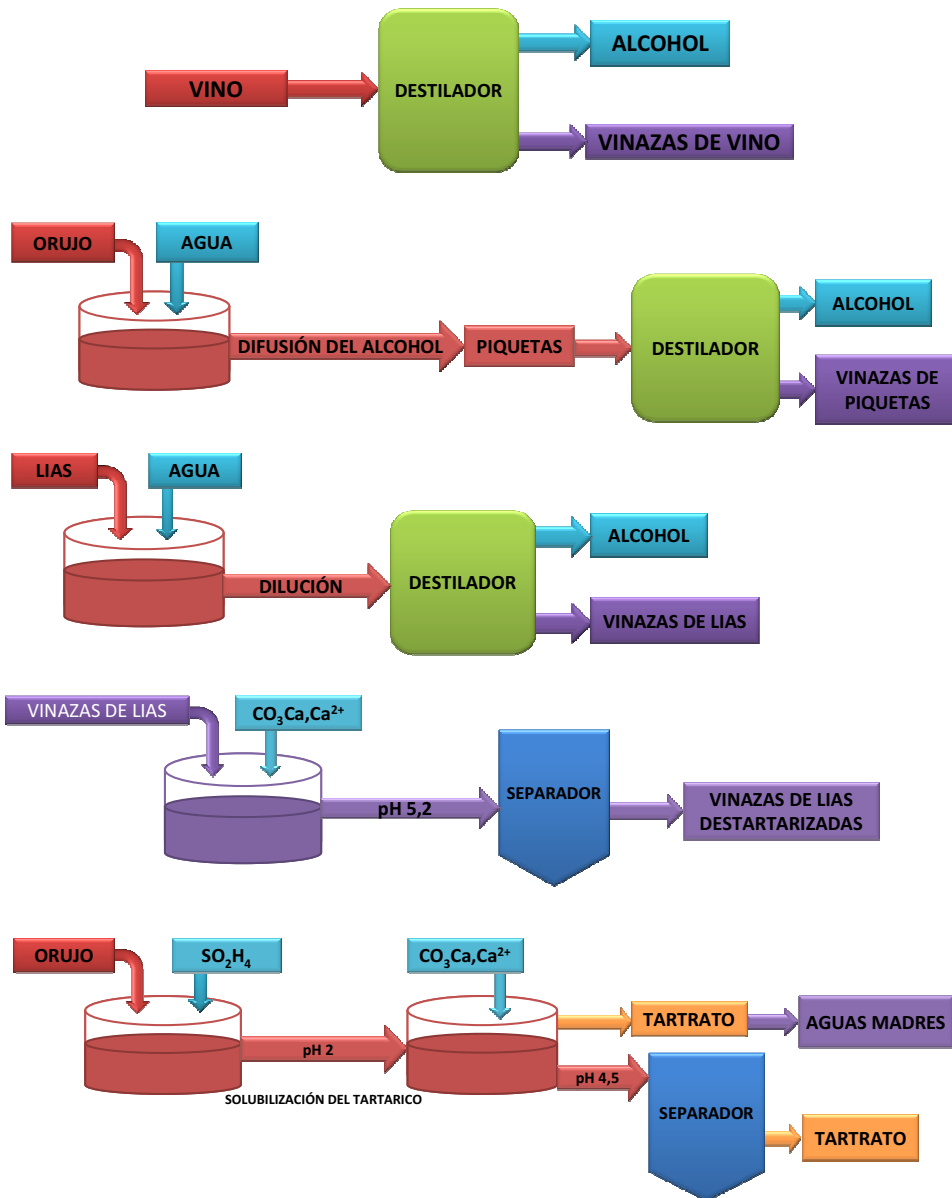


Figura 8. Diagrama de vertidos de destilerías vnicas (Nebot, 1989).

2. 2. 2. 2. CARACTERÍSTICAS DE LAS VINAZAS

La destilación produce por una parte el alcohol, y por otra unos vertidos llamados vinazas. La producción de vinazas en una bodega se encuentra en el rango de 9-14 litros de vertidos por litro de etanol obtenido (Jiménez y col., 2006). Los vertidos de las destilerías presentan un alto poder contaminante, debido a las siguientes características:

1. Elevado contenido en materia orgánica, del orden de 15 a 40 gramos de Demanda Química de Oxígeno (DQO) por litro (Nebot, 1989), fácilmente putrescibles, que empobrecen de oxígeno el cuerpo hídrico receptor.
2. Temperatura generalmente elevada, en torno a 95°C, que dificulta la solubilidad del oxígeno.
3. Contenido en sustancias gelatinosas pigmentadas y sedimentables que influyen negativamente en la transmisión de la luz.
4. Acusado carácter ácido: pH entre 3 y 4.

En cuanto a su composición, presentan prácticamente los mismos componentes que el vino excepto el alcohol y los tartratos si se extraen. Los componentes mayoritarios son:

1. Ácidos orgánicos: láctico y málico principalmente.
2. Glúcidos: restos de glucosa y fructosa y otros azúcares no fermentados.
3. Glicerol.
4. Polifenoles.

De todos los compuestos citados anteriormente los que se encuentran en mayor proporción son el glicerol y el ácido láctico que constituyen el 40-50% del carbono orgánico de las vinazas.

Las destilerías de alcohol vínico son un tipo de industrias que proporcionan grandes volúmenes de efluentes con elevada concentración de materia orgánica biodegradable y una reducida carga de sólidos en suspensión. Generalmente, en el caso de las destilerías españolas, estos residuos suelen ser almacenados en fosas

sépticas o vertidos junto con las aguas residuales urbanas. El almacenamiento de este tipo de vertidos en fosas sépticas, debido a la alta carga orgánica que presentan, puede provocar fermentaciones con formación de bolsas gaseosas subterráneas, constituyendo un peligro para el lugar donde se lleven a cabo los vertidos. Otra particularidad a tener en cuenta es la irregularidad del caudal de la carga contaminante generada durante toda la campaña, debido a su carácter estacional, lo que dificulta el posterior tratamiento de los vertidos (Leboreiro, 1997).

2. 2. 2. 3. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO APLICABLES

Tradicionalmente los métodos más utilizados para el tratamiento de este tipo de residuo pueden clasificarse en: físico-químicos y biológicos.

2. 2. 2. 3. 1. TRATAMIENTOS FÍSICO-QUÍMICOS

Podemos destacar los siguientes tratamientos:

- Evaporación-condensación en presencia o no de combustión: permite un aprovechamiento del valor energético de la materia orgánica y una recuperación de parte del potasio presente en las vinazas.
- Ósmosis inversa.
- Electrodialisis.
- Intercambio catiónico.
- Coagulación y floculación: es necesaria la adición de agentes coagulantes para la desestabilización, agregación y unión de los coloides.
- Sedimentación.
- Ozonización: en general la mayoría de los tratamientos químicos emplean diversos reactivos con el fin de oxidar los contaminantes orgánicos refractarios. Entre ellos, uno de los oxidantes más utilizados es el ozono (Calvosa y col., 1991). Se trata de un oxidante fuerte, soluble en agua, fácilmente disponible y no produce subproductos que necesiten ser eliminados (a menos que el ión bromuro esté presente, ya que el ozono

reacciona con este ión y produce derivados orgánicos de bromo y bromatos). El ozono es capaz de oxidar la mayor parte de las sustancias orgánicas del agua, y a su vez elimina colores y aromas desagradables, y destruye organismos patógenos. Además, la tradicional presencia de radiación UV y peróxido de hidrógeno hace aumentar la eficacia de la ozonización simple, debido a la generación de radicales libres, tales como los radicales hidroxilos, los cuales son muy reactivos y oxidables (Glaze y col., 1987).

2. 2. 2. 3. 2. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Los métodos biológicos han demostrado su efectividad en el tratamiento de vertidos con alta carga orgánica como son los efluentes de las destilerías vínicas. Estos tratamientos tienen lugar mediante la acción de diferentes tipos de microorganismos que fundamentalmente pueden desarrollar dos tipos de procesos: aerobios y anaerobios, según tengan lugar en presencia o ausencia de oxígeno disuelto en el medio, respectivamente.

Tradicionalmente las corrientes de aguas residuales de altas concentraciones en materia orgánica soluble y con pocos sólidos en suspensión han sido tratadas en sistemas aerobios tales como lagunas aireadas o sistemas de lodos activos, puesto que los costes asociados a estos procesos son bajos, a pesar de las elevadas cantidades de lodos generadas. Sin embargo en la actualidad, los costes de potencia implicados en la aireación del reactor y el manejo de lodos han aumentado considerablemente. Estos hechos han favorecido el empleo de otras tecnologías, como son los tratamientos anaerobios. Estos procesos constituyen una alternativa más económica desde el punto de vista energético, puesto que no requiere aportación de oxígeno, siendo inferior la cantidad de lodos producidos, con lo que los problemas asociados a su manejo y estabilización disminuyen. El lodo excedente producido en este caso presenta buenas condiciones para la deshidratación necesaria para su posterior empleo como fertilizante. Además, el alto valor energético del biogas producido, rico en metano, puede lograr producir un excedente energético global y puede cubrir finalmente parte de las necesidades energéticas de la planta de tratamiento. A su vez, permite depurar mayores cargas

orgánicas en menos tiempo que en el caso de los procesos aerobios, requiere menor cantidad de nutrientes, elimina malos olores al trabajar en sistemas cerrados y produce como máximo 0,3-0,35 m³ CH₄/kg SV, dependiendo del residuo orgánico que se trate.

Por estos motivos, la digestión anaerobia de vinazas ha sido estudiada en diversos trabajos empleando digestores de escala de laboratorio y planta piloto (Pérez y col., 2006; Solera y col., 2002; Pérez y col., 2001; Pérez y col., 1999; Sales y col., 1989; Chiesa y Manning, 1987).

Aunque la digestión anaerobia de vinazas parece ser un proceso viable y bastante atractivo desde un punto de vista energético, la presencia en la composición de las vinazas de determinadas sustancias inhibidoras, tales como los compuestos fenólicos, los cuales son tóxicos para las bacterias metanogénicas y por lo tanto inhiben la eficacia del proceso anaerobio (Jiménez y col., 2006). Existen numerosos estudios en la bibliografía mostrando la toxicidad de estos compuestos en el proceso de digestión anaerobia (Sierra-Alvarez y Lettinga, 1990; Britz y col., 1992; García y col., 1997). Además, la alta salinidad de estos residuos (conductividad promedia de 40 mS/cm) pueden causar problemas de presión osmótica a los microorganismos responsables del proceso anaerobio.

Por lo tanto, a pesar de presentarse la digestión anaerobia como un proceso atractivo y energéticamente prometedor, la presencia de un alto contenido fenólico reduce la velocidad del proceso y dificulta la eliminación de parte del contenido orgánico que presenta el residuo, necesitando altos tiempos de retención hidráulicos. Además, el proceso de digestión anaerobia no elimina el intenso color que presentan las vinazas ni una elevada fracción de DQO inicial, incluso trabajando a velocidades de carga orgánica tan bajas como 2-4 kg DQO/m³ al día.

Por todos estos motivos, dentro de las actividades de nuestro grupo de investigación y como parte del trabajo realizado en la presente Memoria, se ha iniciado el estudio de tratamiento de residuos de vinazas mediante los procesos de **oxidación y gasificación en condiciones supercríticas**, como métodos de tratamientos avanzados. Hasta el momento no existen trabajos presentes en la

bibliografía aplicando ambos procesos en el tratamiento de este residuo, por lo cual, realizamos una serie de estudios preliminares para comprobar el comportamiento de las vinazas al ser tratadas mediante estos métodos.

2. 3. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

2. 3. 1. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

2. 3. 1. 1. FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO

La oxidación hidrotérmica en condiciones subcríticas, denominada generalmente como **oxidación húmeda**, es un proceso de oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas, disueltas en agua, formando una emulsión o en suspensión, a elevadas presiones y temperaturas, (generalmente en un rango de 20-200 bar y 150-325 °C) sin alcanzar las condiciones en las que el agua se encuentra en estado supercrítico. Las altas presiones permiten la disolución de una mayor concentración de oxígeno en el agua, manteniendo ésta a la vez en estado líquido, y las altas temperaturas hacen posible que la reacción de oxidación tenga lugar a una alta velocidad, obteniendo elevados porcentajes de eliminación en pequeños tiempos de residencia. Además, al tratarse los residuos en un sistema cerrado, no existen problemas asociados a emisiones incontroladas de los efluentes líquido y gaseoso.

El agua líquida favorece la oxidación, de modo que las reacciones tienen lugar a temperaturas relativamente menores a las que serían necesarias para oxidar los mismos materiales por incineración. Al mismo tiempo el agua modera las velocidades de oxidación proporcionando un excelente medio para la transferencia de calor, eliminando también el exceso de calor por evaporación.

El proceso de oxidación húmeda es simple, excepcionalmente adaptable a cambios y variaciones en las características de la alimentación y es capaz de tratar una amplia variedad de residuos oxidables. Los principales productos de la

oxidación húmeda de compuestos orgánicos son inocuos, generalmente dióxido de carbono, agua y compuestos orgánicos de bajo peso molecular, principalmente ácido acético (Foussard y col., 1989). En el caso de que los compuestos orgánicos contengan heteroátomos, éstos se transforman en productos no peligrosos o fácilmente eliminables. El azufre se oxida a sulfato, que permanece en fase acuosa, sin que se produzcan óxidos de azufre (SO_x) y el nitrógeno orgánico se convierte principalmente en NH_3 , sin que aparezcan óxidos de nitrógeno (NO_x). Los metales pasan a su estado de máxima oxidación y permanecen en la fase líquida disueltos o en suspensión. El gas procedente de la oxidación húmeda contiene principalmente el oxígeno en exceso, dióxido de carbono (y nitrógeno si se usa aire como oxidante), estando esencialmente libre de cualquier contaminante atmosférico (Dietrich y col., 1985).

El proceso de oxidación húmeda ha sido aplicado a gran variedad de residuos, desde compuestos puros hasta residuos industriales complejos, obteniéndose en la mayoría de los casos resultados muy favorables. En la tabla 3 se han recopilado los estudios más representativos que aparecen en la bibliografía en lo que se refiere a demostración de la eficacia de la tecnología en el tratamiento de residuos complejos.

Residuo	Rango de Temperatura (°C)	Autor
Lodos depuradora	180-240	Mucha y col., (2008) Chung y col., (2009)
Destilerías de alcohol	237-257	Chowdhury y Ross, (1975)
Pesticidas	240-260	Dietrich y col., (1985)
Herbicidas	280	Dietrich y col., (1985)
Carbón activo contaminado	190-230	Randall y col., (1985) Mundale y col., (1991)
Industria papelera	120-180	Prasad and Joshi., (1987)
Lodos anaerobios	230	Wu y col., (1987) Friedman y col., (1988)
Industria olivarera	140-180	Katsoni y col., (2008)
Industria petroquímica	150-250	Lin y col., (1996)
Refinería	260	Ellis, (1998)
Aceites usados	200-350	López y col., (1999)
Industria mecánica	125-350	Tang y col. (2003)
Industria petroquímica	180-260	Zerva y col., (2003)

Tabla 3. Resumen de algunos residuos industriales eliminados mediante oxidación húmeda.

Desde el punto de vista energético, debido al carácter exotérmico de las reacciones de oxidación puede hacer que el proceso sea autosuficiente, o incluso excedente en energía (Cocero y col., 2002). El calor generado en el proceso de oxidación puede ser aprovechado para producir vapor o agua caliente. También puede producirse energía mecánica usando turbinas en la que se expanden los gases de salida (Lavric y col., 2005). Para que la oxidación húmeda opere de forma autógena, es decir, se automantenga sin añadir combustible adicional, se requiere una cantidad mínima de materia orgánica presente en la alimentación. No todos los autores coinciden en esta cantidad, habiéndose publicado valores de 15 g/l de DQO (Fousard y col., 1989), 20 g/l de DQO (Yue, 1997) y 30 g/l de DQO (Imamura, 1999). Esta discrepancia se debe a que los autores se refieren a valores de DQO, pudiendo encontrarse que para distintos compuestos orgánicos responsables de un mismo valor de DQO, el calor de combustión sea diferente (Campos y col., 1994). En cualquier caso, estos valores son siempre mucho menores que la concentración necesaria para que se automantenga el proceso de incineración, generalmente de 300 a 400 g/l de DQO.

En relación con los aspectos económicos, el proceso de oxidación húmeda requiere un equipamiento capaz de operar en condiciones de alta presión y temperatura, por lo que la inversión inicial necesaria es elevada. Debido a los altos costes, la aplicación del proceso está limitada a aquellos tipos de aguas residuales para las que no sean convenientes otras alternativas. Esto significa que el empleo del proceso está restringido a residuos que por un lado no contengan suficiente materia orgánica para su incineración directa (sin adición de combustible auxiliar) y por otro lado sean demasiado tóxicos para seguir un tratamiento biológico (Luck, 1999). No obstante, los costes de operación pueden ser mínimos si se configura el sistema de modo que sea posible la generación de energía.

Algunos inconvenientes asociados a la propia naturaleza del proceso de oxidación húmeda son los relativamente largos tiempos de residencia necesarios para completar la eliminación, las limitaciones de transferencia de materia entre fases (gas-líquido) y la incapacidad para eliminar compuestos refractarios.

Con el fin de aumentar las velocidades de oxidación y favorecer la eliminación de los contaminantes se han realizado numerosos estudios sobre **catálisis en oxidación húmeda**, permitiendo a la vez trabajar en condiciones menos severas de operación y disminuyendo, por tanto, los problemas relacionados con la corrosión (Rodríguez y col., 2008). De este modo, esta tecnología puede ser competitiva respecto a los tratamientos convencionales. Los catalizadores heterogéneos, que pueden ser fácilmente separados del medio de reacción en procesos discontinuos o continuos, son más adecuados que los catalizadores solubles que han de ser recuperados mediante procesos de separación adicionales (Béziat y col., 1999).

También se han estudiado métodos alternativos a la catálisis para incrementar las velocidades de reacción, tales como **iniciación y co-oxidación**. El primero de ellos se basa en la adición de iniciadores (como peróxido de hidrógeno, iones metálicos, ácidos, etc.) que aceleren el lento período de inducción típico de los mecanismos por radicales libres, característicos de la oxidación húmeda (Willms y col., 1987; Vogel y col., 1999; Imamura, 1999; Chen y col., 1999). El segundo, se basa en la reacción simultánea de al menos dos especies, una fácilmente oxidable y

la otra más refractaria, de modo que el componente fácilmente oxidable incremente la velocidad de oxidación de la especie refractaria (Willms y col., 1987; Imamura, 1999; Armbruster y col. 2001).

Por otro lado, se han realizado estudios con reactores que favorecen el contacto entre las fases líquida y gaseosa, eliminando las limitaciones interfaciales y acelerando la velocidad de reacción, pudiendo alcanzar un mayor grado de oxidación y necesitándose un menor tiempo de residencia. Por ejemplo, se ha aplicado la tecnología "jet-reactor", en la que los dos fluidos son introducidos juntos, dispersándose en finas gotitas y originándose una mezcla intensa (García y Garrido, 1990; Gassó y col., 1992). También puede mencionarse la oxidación de ácido acético en un reactor de lecho con goteo (Levec y Smith, 1976).

No obstante, la oxidación húmeda no está diseñada para ser un proceso de tratamiento en solitario, ya que en la mayoría de los casos se obtienen como productos finales ácidos orgánicos de bajo peso molecular y otros componentes orgánicos simples, los cuales se pueden distribuir entre el líquido efluente y los gases producidos. De este modo, aunque la eliminación de la carga contaminante es muy alta, puede necesitarse un tratamiento posterior.

Una de las posibilidades más interesantes puede ser la utilización de la oxidación húmeda como pretratamiento antes de un tratamiento biológico final (Suarez-Ojeda y col., 2008). De este modo, ya que el objetivo principal no es obtener una alta velocidad de eliminación de DQO, puede obtenerse un aumento en la biodegradabilidad del residuo trabajando en condiciones menos severas, reduciendo los peligros de corrosión del reactor y los costes de inversión y de operación del proceso.

Sin embargo, se ha detectado la formación de dímeros en la oxidación húmeda de compuestos orgánicos como consecuencia de las reacciones radicalarias (Vogel y col., 1999). Estas especies son muy problemáticas si se encuentran halogenadas, por lo que cualquier proceso de oxidación húmeda debe ser optimizado (mediante el ajuste de la temperatura, exceso de oxígeno, tiempo de residencia o utilizando catalizadores) para eliminar esos productos en el efluente.

2. 3. 2. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

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

El proceso OASC viene a eliminar los principales inconvenientes propios de la oxidación húmeda gracias a las especiales propiedades que presenta el agua como medio de reacción en condiciones supercríticas, comentadas anteriormente (Shaw y col., 1991; Weingartner y Franck, 2005).

2. 3. 2. 1. FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO OASC

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

En principio, cualquier compuesto orgánico puede ser completamente oxidado con este sistema hasta compuestos relativamente inocuos, dando como productos mayoritarios dióxido de carbono y agua. Los compuestos que contengan nitrógeno, independientemente de su estado de oxidación, son oxidados a N₂ y N₂O, pues, como predicen los cálculos termodinámicos, no se producen otros óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a las relativamente bajas temperaturas de reacción. De hecho, las emisiones de NO_x son generalmente del orden de 1 ppb.

Los heteroátomos de compuestos orgánicos se convierten en compuestos inorgánicos, generalmente ácidos, sales u óxidos. El azufre se convierte en sulfato, el fósforo en fosfato y los halógenos originan los correspondientes haloácidos. Excepto ácidos como H₂SO₄ y HCl, los compuestos inorgánicos son insolubles en las condiciones de operación de la OASC. Los ácidos pueden ser neutralizados *in situ* para formar sales que posteriormente precipitarán, ya que cualquier sal inorgánica u óxido que esté inicialmente presente en el residuo a tratar o que se forme por reacción química, precipitará en las condiciones de reacción.

Residuo	Rango de temperatura (°C)	Autores
Industrias papeleras	550-650	Modell y col., (1992)
Industria electrónica	500-650	Steeper y Rice, (1993)
Radioactivos	500-650	Steeper y Rice, (1993)
Residuos DNT	250-500	Li y col., (1993b)
PCBs	600-625	Staszak y col., (1987)
Partículas sólidas	540	Pisharody y col., (1996)
Compuestos aromáticos	400-500	Houser y col., (1996)
Lodos urbanos	200-600	Goto y col., (1998) y (1999a); Motonobu y col., (1999)
Destilerías de alcohol	200-600	Goto y col., (1998) (1999a)
Industria olivarera	400-650	Erkonak y col., (2008);
Colorantes textiles	340-480	Martín, (1998) Alonso y col., (1999)
Lignina sulfonada	305-505	Drews y col., (2000)
Taladrinas	400-500	Portela y col., (2001a) y (2001b); Sánchez-Oneto y col. (2005)
Industria textil	423-573	Chen y col. (2003)
Lodos urbanos e industriales (biosólidos)	300-450	Shanableh, (2005)
Industria manufactura LCD (liquid cristal display)	396-615	Veriansyah y col., (2005)
Industria manufactura acrilonitrilo	299-552	Shin y col., (2009)
Residuo de refinerías	390-450	Cui y col., (2009)

Tabla 4. Resumen de algunos residuos industriales eliminados mediante el proceso OASC. En ninguno de los casos presentados se utilizaron catalizadores.

El proceso se ha aplicado con éxito a gran cantidad de residuos acuosos orgánicos, en escala piloto y experimental, alcanzando eficacias de destrucción de hasta 99,999 %, con tiempos de residencia del orden de segundos a minutos. En la tabla 4 se presenta una recopilación de los residuos industriales más representativos que han sido estudiados desde que comenzara a estudiarse el proceso OASC. Los compuestos modelo que han sido motivo de estudios cinéticos serán abordados en el siguiente capítulo.

2. 3. 2. 2. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DEL PROCESO

En la figura 9 se representa un diagrama de flujo típico del proceso OASC con las etapas del proceso, componentes fundamentales y rangos de temperatura y presión aproximados en cada etapa (Marrone y Hong, 2009). Como es evidente, algunos elementos pueden variar de un sistema a otro dependiendo de las características concretas del residuo a tratar y los objetivos específicos de cada tratamiento. No obstante, el proceso OASC característico puede dividirse en siete etapas principales (Griffith y Raymond, 2002):

1) Acondicionamiento de la alimentación y presurización:

La corriente acuosa de alimentación, que contiene compuestos orgánicos y/o inorgánicos, ha de bombearse hasta la presión de operación (aproximadamente 240 bar) antes de entrar en el reactor. Por otro lado, para conseguir la mezcla de reacción adecuada, se bombea el oxidante elegido hasta dicha presión y se introduce en el reactor.

Si la alimentación no alcanza el contenido entálpico necesario para que la reacción se automantenga sin aporte de calor, o en el caso de la puesta en marcha del sistema, es posible alcanzar el valor de entalpía adecuado mediante una mezcla con otra corriente más concentrada o con la adición de un combustible auxiliar (gas natural o fuel) antes de entrar en el reactor. En el caso opuesto es posible diluir la alimentación con agua o con una corriente de agua residual de baja concentración. Cuando el residuo orgánico a tratar contiene heteroátomos como Cl, F, P o S, en la oxidación se forman ácidos minerales, por lo que es aconsejable

introducir en el proceso una corriente alcalina que neutralice los ácidos que se formen, precipitándolos en forma de sales.

2) Pre calentamiento:

Las corrientes de alimentación y oxidante se hacen pasar por sendos intercambiadores de calor por los que fluye el efluente de salida a alta temperatura. Esto facilita la iniciación de la reacción de oxidación y favorece el balance energético óptimo del sistema. Existen otras posibilidades de diseño para llevar a cabo esta etapa (Thomason y col., 1990).

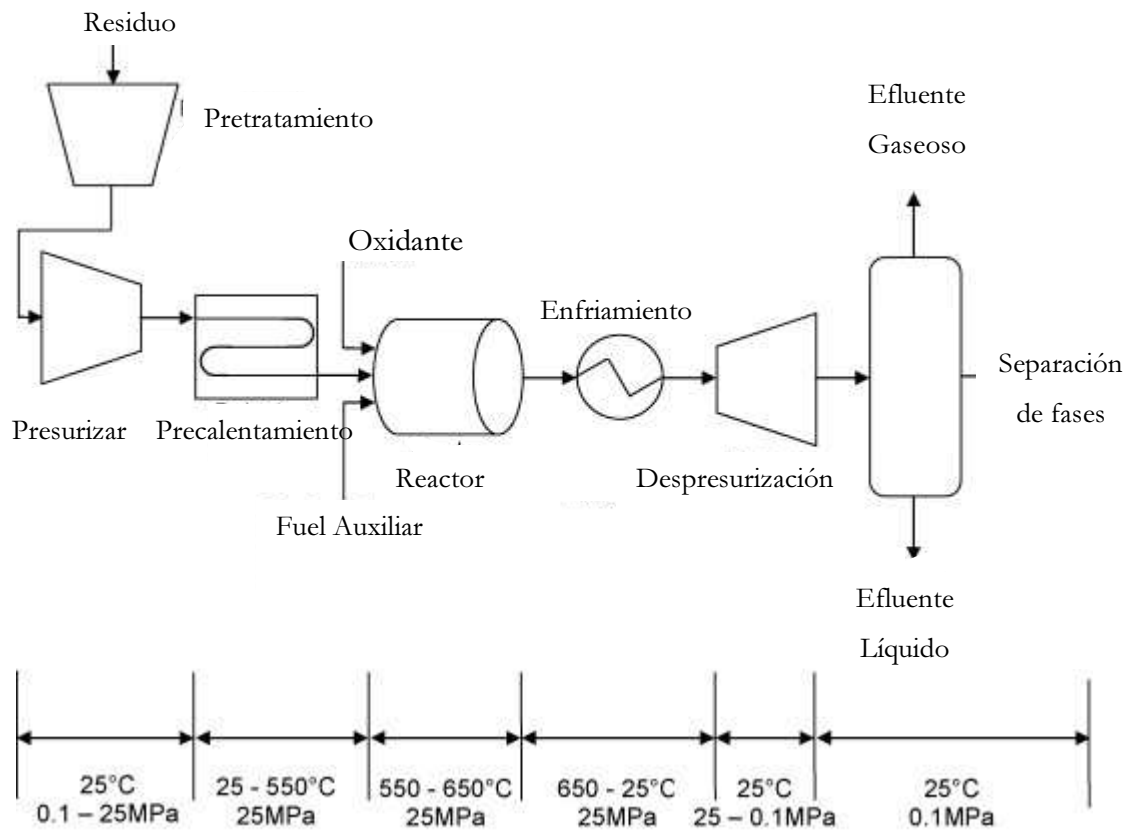


Figura 9. Esquema general de flujo del proceso OASC (Marrone y Hong, 2009).

3) Reacción:

La mezcla de las corrientes de oxidante y residuo orgánico a elevada temperatura en el reactor origina una rápida reacción exotérmica que aumenta aún más la temperatura de la mezcla, acelerando el proceso de oxidación que se completa en tiempos de residencia muy reducidos. En otros diseños es posible añadir una segunda etapa de reacción mediante otro reactor en el que se alcancen los requerimientos de destrucción para materiales altamente tóxicos, o para asegurar la oxidación completa del CO y NH₃ (Thomason y col., 1990).

4) Formación de sales y separación:

El sistema debe estar diseñado para separar las sales, presentes inicialmente en la alimentación o formadas durante la reacción, puesto que precipitan debido a su insolubilidad en agua supercrítica. Debido a su densidad, las sales caerán al fondo del reactor donde pueden ser disueltas y eliminadas en forma de salmuera concentrada o eliminadas periódicamente en forma sólida.

En otros diseños (Modell y col., 1991) se hace pasar la mezcla de reacción a través de un reactor tubular horizontal a velocidad suficiente para evitar la deposición de las sales del medio de reacción. A la salida de dicho reactor, se enfría el efluente hasta una temperatura que permite la separación de las fases gas y líquido, esta última conteniendo las partículas sólidas disueltas.

5) Enfriamiento:

El efluente de salida presenta un exceso de energía térmica por lo que, además de precalentar las líneas de alimentación, puede ser objeto de un aprovechamiento energético.

6) Despresurización:

Una vez enfriado el efluente, se separa en una fase líquida y otra gaseosa. Esta separación debe llevarse a cabo en varias etapas para minimizar el desgaste de las válvulas y optimizar el proceso de separación.

7) Purificación del agua de salida:

Debido a la naturaleza corrosiva del medio de reacción y al hecho de que los metales pesados están presentes en muchos residuos, pueden aparecer en el efluente trazas metálicas de Cr, Ni, Zn, Hg, etc. (Marrone y Hong, 2009). Por consiguiente, puede ser necesaria una etapa de purificación, por intercambio iónico o adsorción selectiva, particularmente cuando se utiliza el agua en un proceso de fabricación o se pretende obtener agua de alta calidad.

2. 3. 2. 3. ASPECTOS ENERGÉTICOS

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en el proceso OASC son fuertemente exotérmicas, por lo que, si el residuo contiene una capacidad calorífica adecuada, sólo es necesario un aporte calorífico al iniciar el proceso, llegándose a generar posteriormente el calor necesario para hacerlo autosuficiente e incluso un exceso de energía, cuyo aprovechamiento puede llevarse a cabo. Generalmente, una concentración del 1-20% en peso de compuestos orgánicos es adecuada para el tratamiento mediante el proceso OASC. El objetivo para el control de un reactor OASC comercial es conseguir una flexibilidad en carga orgánica de la alimentación mientras se mantiene un balance de calor adecuado sin sobrepasar los límites de la temperatura de diseño (Cocero y col., 2002).

En sistemas en continuo, el efluente puede utilizarse para calentar la corriente de alimentación hasta la temperatura supercrítica por medio de un intercambiador de calor. El exceso de energía térmica contenida en el efluente puede ser usado para generar vapor destinado a la producción externa de energía eléctrica o para cubrir las necesidades de procesos industriales a alta temperatura. En sistemas a mayor escala puede generarse energía mediante la expansión directa

de los productos del reactor a través de una turbina de vapor supercrítico (Bermejo y Cocero, 2006). Este sistema sería capaz de generar la energía requerida para la compresión de aire o para el bombeo de oxígeno y de la alimentación.

Kodra y Balakataiah (1992), analizaron la oxidación acuosa de residuos diluidos, encontrando diferencias importantes entre la operación en condiciones subcríticas y supercríticas. Los requerimientos energéticos son considerablemente mayores para la oxidación supercrítica (a temperaturas cercanas a los 600°C) y son comparables a los de la incineración. Sus cálculos muestran que la eficacia del intercambiador de calor disminuye significativamente en las cercanías del punto crítico y se requieren áreas de transferencia de calor excesivamente grandes incluso para residuos que contengan calores de combustión cercanos a 1000 kJ/kg (aproximadamente 25 g/l de benceno, lo que supondría una DQO de 77g O₂/l).

Para que el proceso de OASC pueda llegar a ser rentable económicamente, se debe de producir suficiente energía durante el proceso para obtener un sistema autotérmico e incluso generar electricidad a partir del excedente de calor una vez que pase a través de los precalentadores.

2. 3. 2. 4. ASPECTOS ECONÓMICOS

La propia naturaleza y características del proceso OASC implican elevados costes de inmovilizado. Por un lado, son necesarias instalaciones capaces de operar a altas presiones y temperaturas. Por otro lado, los problemas de corrosión obligan a emplear reactores contruidos con aleaciones de alta resistencia a la corrosión (preferiblemente con gran porcentaje de níquel). Además, las condiciones de presión y temperatura hacen mayores los costes de bombeo y compresión. Todo esto incrementa considerablemente la inversión de capital y dificulta el diseño del reactor, y como consecuencia, el proceso OASC es únicamente viable, desde el punto de vista económico, cuando la producción de calor a partir de las reacciones de oxidación sea tan elevada como para que el proceso se automantenga térmicamente y se mantengan los costes de operación.

El proceso OASC será más económico cuanto mayor sea la eficacia de destrucción alcanzada y cuanto más se reduzca el volumen del reactor (o más

cortos sean los tiempos de residencia), ya que un elevado porcentaje del coste total del equipo se debe al propio reactor (Eckert y col., 1990). En este punto, el tipo de oxidante utilizado es un asunto a tener muy en cuenta; algunos estudios afirman que puede resultar más económica la utilización de oxígeno puro frente al aire, ya que el equipo de mayor coste de la instalación es el compresor (aunque se ha de tener en cuenta el coste del oxígeno puro en el mercado) (Bermejo y Cocero, 2006).

Savage y colaboradores (1999b) apuestan por el proceso OASC catalítico como alternativa comercialmente más competitiva, permitiendo un ahorro considerable de energía.

En la tabla 5 se muestra los costes de operación en una Planta *Aquacritox*[®] presentada en una renovación del 2008 sobre el Estado del Arte realizado por Chematur-Aquacritox. Los costes de operación se presentan para una planta de tratamiento de lodos de depuradora en la que se presenta los costes del proceso OASC, el sistema de oxígeno, equipos, etc. Los costes de la alimentación no se tienen en cuenta, puesto que estos dependerán de la facilidad para obtener la alimentación y los costes de pretatamiento necesarios en cada caso.

Costes de Operación	Consumo-Hora	Precio Unitario	Unidad	Coste (€/h)	Coste (€/m ³)	Coste (€/ton seca lodo)
Operador + overhead 50%	0,5	20	h	19	2,67	17,8
Oxígeno	1100	0,05	kg	69,8	10	66
Electricidad	240	0,018	kWh	5,5	0,8	5,2
Agua de Proceso	1,8	0,07	m ³	0,13	0	0,13
Gas Natural	23	0,07	Nm ³	2	0,3	1,9
Agua de Refrigeración	105	0,05	m ³	6,7	0,9	6,4
Mantenimiento (2%inmov.)				15,9	2,3	15,2
Vapor (entrada)	4,4	4,5	ton	25,4	3,6	24,1
Total				144,4	20,57	136,7

Tabla 5. Costes de operación en unidad de tratamiento Aquacritox[®] para 7 m³/h de lodos de depuración (15% lodo seco/h y 1 ton seca lodo/h).

Como principal competidor se encuentra la incineración, que se halla restringida en el caso del tratamiento de residuos con una elevada concentración de compuestos orgánicos. Para lograr altas eficiencias de destrucción, debe operar entre 900-1100°C y con un exceso de aire de 100%-200%. Si el contenido en compuestos orgánicos es inferior al 25%, el combustible necesario para satisfacer el balance energético supone un coste elevado. El grado de depuración obtenido con la OASC resulta muy superior que en el caso de la incineración. Asimismo, el aumento de la severidad en las restricciones de la emisión de gases propios de la incineración, hace que deban utilizarse equipos excesivamente caros en las últimas etapas del proceso.

2. 3. 2. 5. INCONVENIENTES DEL PROCESO OASC

A pesar de las propiedades tan prometedoras que desde un principio ha presentado y demostrado el proceso OASC, existen dos problemas fundamentales que han impedido la implantación comercial de la tecnología a gran escala:

- El primer problema importante que presenta el sistema es la **naturaleza corrosiva del medio de reacción** debido a las severas condiciones de operación. Además, a veces los problemas de corrosión se ven incrementados por la presencia de compuestos clorados, puesto que la combinación de cloro, oxígeno y agua supercrítica es altamente corrosiva.
- El otro gran problema que presenta el proceso OASC aparece en el tratamiento de residuos inorgánicos, debido a la **precipitación de sólidos** en el medio de reacción. En general, los óxidos sólidos que se forman no son adherentes y se desplazan junto al fluido, mientras que las sales, principalmente las que contienen cloro, sulfato o carbonato, se adhieren tenazmente a las superficies sólidas con las que entran en contacto, llegando a obstruir el reactor en cortos periodos de tiempo.

Mientras no se encuentre una solución a ambos problemas, la aplicación del proceso OASC a escala industrial estará muy limitada técnica y económicamente, y no llegará a ser un proceso de tratamiento totalmente implantado en la depuración de residuos, sino que quedará restringido su uso a casos muy concretos.

Debido a la importancia de los problemas de corrosión y separación de sales, a continuación se dedican dos apartados en los que se profundiza en la naturaleza de ambos fenómenos y en las investigaciones que se han llevado a cabo hasta el momento para buscarles solución.

2. 3. 2. 6. CORROSIÓN EN EL PROCESO OASC

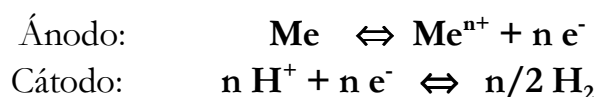
Los primeros experimentos con residuos que contenían compuestos clorados daban lugar a un efluente verde a la salida de reactores de acero inoxidable o de aleaciones de níquel (Kritzer y col., 1999b). Esta corriente de color verde era obviamente causada por la disolución de los componentes del reactor, un fenómeno generalmente definido como corrosión.

Las primeras investigaciones sobre corrosión se limitaban a cortar los reactores tras varios cientos de horas de operación con diferentes residuos, por lo que resultaba difícil encontrar las causas y mecanismos de los diferentes fenómenos de corrosión observados. En la última década, se han llevado a cabo numerosos estudios con objeto de conocer los fenómenos de corrosión en agua supercrítica, así como comprobar la resistencia de diferentes materiales en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso OASC.

Existen dos fenómenos por los que se produce la corrosión en agua supercrítica: corrosión electroquímica y corrosión química (Soria, 1998).

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Se produce cuando en el material se acoplan dos reacciones electroquímicas, de forma que parte del material actúa como ánodo y otra parte actúa como cátodo.



Donde Me es el metal.

Debido a la participación de la especie H^{+} es conocida también como corrosión ácida. Krisunov y Macdonald (1995), fueron los primeros que crearon un modelo teórico adecuado para la corrosión teniendo en cuenta la densidad de la solución en condiciones supercríticas, que afecta a la concentración de iones H^{+} en

dicha solución. En base a sus estudios cinéticos, se deduce que la velocidad de corrosión electroquímica aumenta hasta temperaturas cercanas al punto crítico debido al efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad. Sin embargo, esta velocidad comienza a disminuir a temperaturas superiores a las del punto crítico, pues disminuye drásticamente la concentración de especies disociadas. Un aumento de la presión provoca un aumento de la constante dieléctrica y de las especies disociadas, de modo que aumenta la velocidad de corrosión.

Por tanto, para reducir los efectos de la corrosión electroquímica es aconsejable operar a temperaturas alejadas del punto crítico (inferiores o superiores) y presiones bajas.

CORROSIÓN QUÍMICA

Se debe a la reacción del material que forma la pared del reactor con especies químicas agresivas no disociadas, tales como Cl_2 , HCl , O_2 , etc. Estas especies se encuentran en mayores cantidades a medida que aumenta la temperatura en el agua supercrítica, por lo que la velocidad de corrosión química aumenta siempre con la temperatura, sin llegar a un máximo.

Por tanto, si tenemos en cuenta los fenómenos de corrosión electroquímica y química conjuntamente, el rango de temperatura en el que la corrosión global es menor se encuentra en torno a los 450°C .

Los tipos de corrosión más frecuentes en las condiciones del proceso OASC son (Marrone y Hong, 2009):

- Corrosión general: Se produce una disminución casi homogénea del espesor del material, ya que toda la superficie actúa indistintamente como ánodo o cátodo. Es el tipo de corrosión menos peligroso y la mayoría de los materiales empleados en sistemas OASC típicamente pueden sufrir este tipo de corrosión en determinadas condiciones.

- Corrosión tipo picadura: Se produce un ataque preferente en pequeñas áreas, provocando la formación de orificios que van aumentando en profundidad, pues el fondo actúa como ánodo y la superficie actúa como cátodo. Este tipo de corrosión es muy peligrosa pues no se puede predecir ni estimar y se produce el deterioro del material en mucho menos tiempo que en el caso de la corrosión uniforme.
- Corrosión con formación de grietas: Es similar a la anterior, pero generándose grietas o zonas estancas que se propagan hasta provocar el deterioro del material.
- Corrosión selectiva: En este caso, uno de los componentes de la aleación es atacado preferentemente, produciéndose su disolución. Por ejemplo, en aceros inoxidable es frecuente el ataque preferente del cromo, produciéndose un debilitamiento del acero y la contaminación del efluente.
- Corrosión bajo tensión: Se produce por efecto de esfuerzos por tensión del material o altas concentraciones de cloruros. Además, intervienen otros factores como la temperatura, composición, etc. Este tipo de corrosión no suele aparecer en aleaciones de alto contenido en níquel.
- Corrosión intergranular: Se produce a lo largo de los límites de grano metálicos. Este tipo de corrosión ha sido observada en presencia de cloruro, sulfato y/o nitrato.

2. 3. 2. 6. 1. RESISTENCIA DE DISTINTOS MATERIALES A LA CORROSIÓN

Los materiales que más se han utilizado para el proceso OASC han sido acero inoxidable 316 y aleaciones con alto contenido en níquel (Hastelloy C-276 e Inconel 625). Debido a que estos materiales sufren corrosión severa en determinadas condiciones, se han estudiado el comportamiento de aleaciones de titanio, materiales cerámicos, metales nobles, etc. En la tabla 6, se presentan los resultados más representativos para los materiales más investigados.

Material del reactor	Nombre Aleación	Condiciones operativas	Comportamiento frente a la corrosión	Tipo de corrosión ¹
Acero Inoxidable	316	Agua DI. (300-500°C)	Excelente	U
	316	Organoclorados (600°C)	Pobre	U y P
	316	Mínimo Cl ⁻ y pH 2-11 (500°C)	Bueno	P y G
	316	pH > 12 (500°C)	Pobre	CBT y O
Aleación con alto contenido en níquel	C-276	Agua DI ² (300-500°C)	Bueno-Excelente	U y P
	625	Agua DI ² (300-500 °C)	Bueno	U y P
	625	Organoclorados (600°C)	Regular	U y P
	C-276	Organoclorados (600°C)	Regular	U y P
	C-276	Organoclorados (300°C)	Regular	O y CBT
	600	Rango subcrítico	Excelente	U
Titanio	grado 7	pH 0-10 (500°C) + Cl ⁻	Excelente	U
	2 y 12	Rango subcrítico	Excelente	U
	2 y 7	Rango subcrítico	Excelente	U
Cerámicas	Alúmina SiC, Si ₃ N ₄	pH 2-12, 400 ppm de Cl ⁻ (350-550°C)	Pobre	U y O
	Zirconio			

Tabla 6. Comportamiento de los materiales que han sido motivo de estudio en los últimos años. (Kane, 1999).

¹Tipo de corrosión: U = Uniforme, CBT = Corrosión bajo tensión, P = Picadura, G= Grietas, O = Otras (Erosión, Galvánica, Selectiva, etc.)

²Agua DI = Agua Desionizada

ACERO INOXIDABLE 316

Como puede observarse en la tabla 6, el comportamiento de este material en distintas condiciones hidrotérmicas puede oscilar desde pobre hasta excelente según la combinación de la temperatura de operación, procedimiento operación y/o diseño del equipamiento (Kane, 1999). Es bien conocido que los aceros inoxidable son susceptibles de sufrir corrosión general y localizada en variedad de

medios que contengan cloruros a temperaturas medias y elevadas. Normalmente, los factores controlantes son la concentración de sales, concentración de oxidante, presencia o ausencia de grietas o depósitos, procedimientos de apagado y limpieza del equipo y pH del medio. En general, la mayoría de los estudios reflejan que el acero 316 sufre corrosión uniforme y tipo picadura, aunque puede ser utilizado para el proceso OASC a temperaturas bajas ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) siempre que el medio esté exento de cloro o éste se encuentre en concentraciones inferiores a 400 mg/l (Danielson, 1995).

ALEACIONES CON ALTO CONTENIDO EN NÍQUEL

Los dos tipos que más se han utilizado son las aleaciones Hastelloy C-276 e Inconel 625. Ambas son soluciones sólidas a base de níquel con grandes cantidades de Cr y Mo para incrementar la resistencia a fenómenos de corrosión localizada. Estas aleaciones son necesarias para los casos en los que están presente compuestos químicos muy corrosivos, especialmente para medios oxidantes que contengan altas concentraciones de cloruros. La aleación C-276 está normalmente considerada como la más resistente a la corrosión, gracias a su alto contenido en molibdeno.

No obstante, en una revisión realizada por Kritzer y col., (1999a) se llega a la conclusión de que las aleaciones ricas en Ni y el acero 316 presentan un comportamiento similar frente a soluciones concentradas de HCl en condiciones oxidantes. Esto puede explicarse ya que estos materiales se protegen por pasivación al formarse una capa de óxido o hidróxido de Cr (III), que es la que ofrece resistencia a la corrosión (Kritzer y col., 1999b; Sun y col., 2008; Fulger y col., 2009).

ALEACIONES DE TITANIO

La resistencia a la corrosión del titanio en soluciones de HCl es considerablemente mayor que la de otros materiales, por lo que resulta adecuado en este tipo de medios (Kritzer y col., 1999a). Esta resistencia se debe a su capacidad de pasivarse formando una película superficial de TiO_2 , que es un óxido

refractario muy resistente a los ataques ácidos y oxidantes fuertes (Soria, 1998). No obstante, esta capa de óxido se destruye en presencia de medios fuertemente alcalinos.

Otro problema que presenta el titanio es la poca resistencia mecánica, por lo que se aconseja su utilización como revestimiento, de modo que la presión del sistema sea soportada por una carcasa de otro material más resistente y de menor coste, como el acero inoxidable 316.

MATERIALES CERÁMICOS

Los materiales cerámicos son conocidos por su buena resistencia frente a los ambientes corrosivos, por lo que han sido investigados como posibles materiales para el proceso OASC. Sin embargo, los resultados no han sido favorables.

A pH cercano a 12, materiales como alúmina (Al_2O_3), nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC) y zirconia (ZrO_2) se disuelven. A pH neutro o ácido, la alúmina y los materiales cerámicos a base de Si se pasivan, por lo que parecen ser muy resistentes, mientras que la zirconia sufre una transformación de fase que genera tensiones e imposibilita su uso. Nuevas investigaciones demostraron que factores como el tipo de medio, la temperatura y la presencia de impurezas (Kritzer y col., 1999a) pueden afectar gravemente a los materiales cerámicos que en un principio parecían resistentes en determinadas condiciones.

OTROS MATERIALES

Se han llevado a cabo tests de corrosión para oro y platino en disoluciones de HCl, encontrándose grandes pérdidas de material a temperaturas cercanas a 350°C debido a la formación de cloro-compuestos solubles (Kritzer y col., 1999a).

Se probaron otros materiales como niobio y tántalo pues suelen ser resistentes a la corrosión en soluciones acuosas hasta temperaturas de 350°C . No obstante ambos materiales se oxidaron completamente en pocas horas en presencia de oxígeno.

No se ha encontrado todavía ningún material que resista todas las disoluciones a alta temperatura y es muy improbable que se encuentre en un futuro próximo. Como consecuencia, los reactores deberán construirse de distinto material en función de las especies corrosivas presentes y de la temperatura de operación. Esto es una razón en contra del diseño de grandes equipos multiuso y a favor de equipos pequeños y móviles con piezas reemplazables e intercambiables.

Para evitar los problemas de corrosión, además de la selección de material se debe seleccionar un diseño de reactor adecuado para cada caso y ajustar las condiciones de operación (temperatura, pH, etc.) para minimizar los procesos de corrosión. En el caso de residuos más corrosivos, éstos se pueden diluir con otros que no lo son y disminuir los problemas que llevan asociados en su tratamiento mediante el proceso OASC.

2. 3. 2. 7. SEPARACIÓN DE SALES

Como resultado de la baja polaridad del agua supercrítica, la solubilidad de los compuestos iónicos está muy limitada, por lo que con frecuencia se encuentran sólidos salinos en los reactores OASC. Esta especial característica se presentó inicialmente como una ventaja, pues es posible obtener un efluente en el que los compuestos orgánicos han sido oxidados y los inorgánicos separados aprovechando su insolubilidad. Sin embargo, se encontró que la mayoría de las sales formadas se adhieren a las superficies del reactor pudiendo por un lado llegar a producir taponamientos del reactor y, por otro lado, acelerar la corrosión de los materiales sobre los que se asientan. De este modo, la insolubilidad de las sales ha pasado de ser una ventaja a ser uno de los principales problemas que están frenando la implantación comercial del proceso OASC.

Para buscar una solución a este grave problema se han realizado investigaciones en tres áreas de estudio: equilibrio de fases, cristalización y diseño de separadores.

Equilibrio de fases: El primer paso para comprender la formación de sólidos durante el proceso OASC es establecer los equilibrios de fase bajo las condiciones

de operación típicas. El grupo de investigación dirigido por el profesor Tester en el MIT (Massachusetts Institute of Technology) ha realizado estudios sobre solubilidad de sales como NaCl y Na_2SO_4 en condiciones hidrotérmicas mediante una celda ópticamente accesible y capaz de operar a 600°C y 400 bar (Armellini y Tester, 1991 y 1993). En la figura 10 se representa el diagrama de fases para el sistema NaCl-agua a 250 bar. Más recientemente, se ha realizado un nuevo estudio sobre la solubilidad de las sales anteriormente mencionadas y otra serie de compuestos inorgánicos, tales como NaNO_3 , NaCO_3 , PbO y CuO en condiciones supercríticas (Leusbrock y col., 2008).

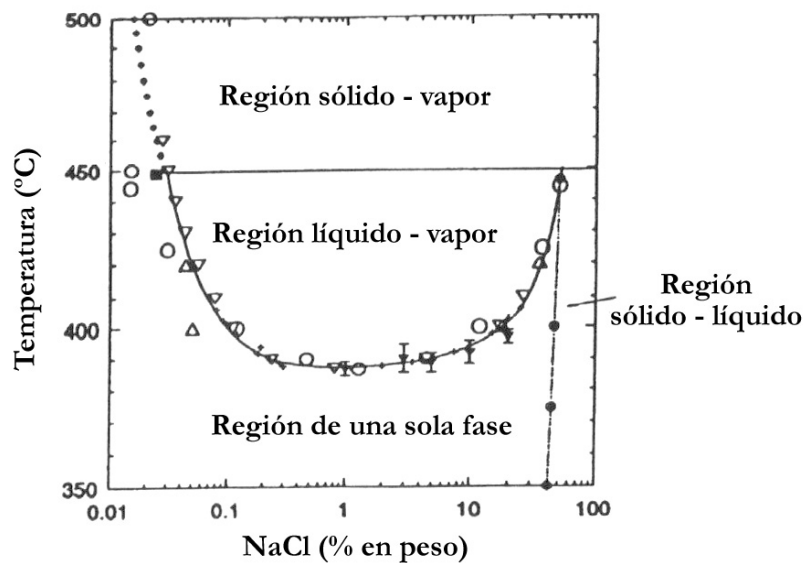


Figura 10. Diagrama de fases para el sistema NaCl-agua a 250 bar (Armellini y Tester, 1991).

Cristalización: Gracias a los experimentos de Armellini y Tester (1991), se han podido comprender mejor los mecanismos de formación de sales y se ha estimado el tamaño de las partículas de sales. Se ha encontrado que los cristales de NaCl formados en condiciones supercríticas son mucho mayores que los de Na_2SO_4 , lo cual facilita su separación mediante filtración o la utilización de ciclones. Hodes y col. (2004) estudiaron los fundamentos de precipitación de las sales y Marrone y col. (2004) analizan las aplicaciones para escalar comercialmente este proceso. Las propuestas presentadas consisten en diseños de reactores específicos y técnicas de operación.

Diseño de separadores: Conocida la precipitación de las sales, ha sido necesario desarrollar configuraciones especiales para el reactor, capaces de operar con sales como cloruro sódico y sulfato de sodio, que son habituales en la mayoría de los residuos industriales (Barner y col., 1992; Modell y col., 1991). El grupo de investigación dirigido por el profesor Gloyna en la Universidad de Texas, ha probado la utilización de hidrociclones (Dell'Orco y col., 1993) y microfiltración tangencial (Goemans y col., 1995).

Los hidrociclones son simples y baratos, y no requieren apenas mantenimiento. En su forma más simple consisten en un cilindro en el que la alimentación entra por un conducto tangencial, un tubo de salida axial por donde se descarga el efluente, y una base cónica para la descarga de sólidos. El hidrociclón es básicamente una cámara de sedimentación en la que se reemplaza la fuerza gravitatoria por la centrífuga. El problema encontrado en la utilización de hidrociclones en el proceso OASC es que se produce la adhesión de sales a las paredes del hidrociclón, por lo que los ensayos no se hicieron a mayor escala.

En el caso de la microfiltración, se encontraron problemas de corrosión en el filtro, que consistía en un acero inoxidable poroso. El proceso MODAR, evita estos problemas con el diseño de un reactor/separador, dirigiendo la mayoría de los sólidos precipitados a una zona del reactor a menor temperatura, donde son redissueltos y eliminados en forma de solución salina concentrada (Tester y col., 1993). En el apartado 3. 2. 10, se encuentra la descripción de algunos reactores diseñados para llevar a cabo una separación adecuada de las sales formadas.

2. 3. 2. 8. CATÁLISIS EN EL PROCESO OASC

La utilización de catalizadores puede solventar los mayores problemas que presenta el proceso OASC y sus objetivos pueden englobarse en:

1) Evitar las altas temperaturas. De esta forma disminuye la velocidad de corrosión y se evitan las bajas densidades de la mezcla de reacción. Este último aspecto es también de gran importancia, pues densidades muy bajas dan lugar a la

precipitación de sales, altos costes energéticos y concentraciones de los reactivos muy bajas.

Thornton y Savage (1992a) demostraron que el tiempo de reacción necesario para eliminar el 99,9 % de fenol disminuye al aumentar la temperatura hasta que se alcanza la región crítica (375-400°C). En esta región el tiempo requerido para alcanzar dicha conversión aumenta pues se produce un descenso substancial de la densidad de la mezcla, y por tanto de la concentración de los reactivos, al aumentar la temperatura. Este descenso en la concentración de los reactivos al aumentar la temperatura supera al aumento de la constante de velocidad, por lo que la reacción global disminuye. Sólo a temperaturas mucho más elevadas la velocidad global llega a ser tan rápida como la correspondiente a menor temperatura, pero mayor densidad.

Por otro lado, para una presión dada, las solubilidades de las sales más comunes son varios órdenes de magnitud mayores a temperaturas cercanas a 400°C que a 600°C. Así, operando a temperaturas más bajas, y por tanto densidades mayores, pueden mantenerse las sales en solución, evitando los problemas que conllevan su deposición (Savage y col., 1999a).

Por último, las bajas densidades implican costes energéticos muy elevados, pues una porción de la energía empleada en el proceso OASC se invierte en la expansión de la fase fluida desde agua líquida hasta la fase supercrítica con densidades cercanas a los gases.

2) Evitar la formación de subproductos de oxidación incompleta potencialmente peligrosos, mejorando la selectividad de la reacción de oxidación hasta CO₂.

Es frecuente la formación de subproductos indeseados, sobre todo en el tratamiento de compuestos aromáticos. Con la utilización de óxidos como catalizadores, se crea un ambiente iónico en su superficie que favorece las reacciones heterolíticas que dan lugar a la apertura de los anillos aromáticos, evitando así la dimerización entre radicales aromáticos (Ding y col., 1996).

La utilización de catalizadores no sólo aumenta la velocidad de eliminación de un compuesto determinado, sino que aumenta la selectividad de la reacción hacia la formación de CO₂ y disminuye la temperatura requerida para llevar a cabo el proceso de oxidación Savage (2009). En la tabla 7 se comparan los resultados obtenidos con y sin catalizador.

Compuesto	Oxidación sin Catalizar		Oxidación Catalítica	
	Conversión (%)	Reducción. COT (%)	Conversión (%)	Reduc. COT (%)
2-propanol	0	0	9	9
terc-butanol	2	2	32	32
ácido acético	2	0	80	80
metil-pirrolidona	7	0	48	41
ácido benzoico	0	0	63	59
fenol	12	4	96	95

Tabla 7. Comparación entre los resultados obtenidos para distintos compuestos en el proceso OASC con y sin catalizador (390°C y 235 bar) (Kranjc y Levec, 1994).

2. 3. 2. 8. 1. Elección del catalizador

El uso de catalizadores para mejorar los procesos de oxidación en fase acuosa para el tratamiento de residuos aparece en la bibliografía desde hace al menos 40 años. Existen muchos estudios con catalizadores homogéneos y heterogéneos, sin embargo, para la aplicación del proceso OASC no interesa la utilización de catalizadores homogéneos, pues en el efluente aparecerán disueltos y será necesaria una etapa posterior de separación y recuperación del catalizador.

Como es lógico, los estudios se han centrado en aquellos catalizadores heterogéneos que previamente se han utilizado en oxidación húmeda, como los metales nobles (principalmente Pt) y óxidos de metales de transición (principalmente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn).

Para que un catalizador sea útil debe presentar un buen balance entre su actividad y su estabilidad. En muchos casos, sustancias con gran actividad catalítica han tenido que ser descartados porque su actividad no ha podido ser mantenida ni regenerada efectivamente. Mantener la actividad del catalizador en agua supercrítica es muy complicado, pues las interacciones entre el agua y el catalizador pueden ser muy fuertes e irreversibles. Además, la temperatura de fusión del catalizador debe ser muy superior a la de operación y no deben producirse transformaciones de fase que desintegren las partículas de catalizador (Ding y col., 1996). Por último, debido a la variabilidad de las aguas residuales es necesario realizar pruebas en cada aplicación concreta, pues puede producirse envenenamiento del catalizador por compuestos presentes en el residuo.

Savage y col. (2006) realizan un resumen de los recientes avances realizados en oxidación catalítica en agua supercrítica en la cual se incluyen los heteropoliácidos, carbonatos alcalinos y carbones como adecuados catalizadores para la oxidación. Además, de estudiar los cambios que sufre la reacción hidrotérmica mediante el empleo de catalizadores óxidos de metal. MnO_2 resulta ser un adecuado catalizador para obtener una oxidación completa de p-xileno porque combina su alta actividad, estabilidad hidrotérmica y resistencia del metal bajo las condiciones de reacción.

Por otro lado, como medio de acelerar el proceso de oxidación también se ha estudiado el empleo de oxidantes alternativos. Normalmente se ha venido empleando oxígeno o aire como oxidantes, aunque también se han realizado estudios en los que se presenta el peróxido de hidrógeno como un oxidante más eficaz en el caso de OASC tanto de compuestos aromáticos como refractarios (Lee y Gloyna, 1990). En otro estudio (Chang y Gloyna, 1993) se demuestra que el permanganato potásico es un oxidante más efectivo que el agua oxigenada y el oxígeno en la destrucción de ácido acético en OASC. Este hecho sugiere que la oxidación puede estar promovida por el dióxido de manganeso u otras especies con manganeso. Este oxidante es particularmente útil cuando la concentración de materia orgánica es baja.

2. 3. 2. 8. 2. Dispositivos de oxidación en agua supercrítica

La aplicación del proceso OASC depende de la solución de los inconvenientes principales comentados en apartados anteriores, por ello, todas las investigaciones se han centrado en investigar materiales de construcción adecuados y sobre todo modificaciones en la configuración del reactor. En este apartado se muestran las opciones existentes para los dispositivos de oxidación en agua supercrítica así como las ventajas e inconvenientes de los mismos.

Las diferentes instalaciones industriales o a escala piloto se diferencian a nivel del tipo de reactor que utilizan para llevar a cabo la reacción. Este elemento del proceso ha tenido en los últimos años numerosos desarrollos tecnológicos con el objetivo de gestionar adecuadamente la transmisión de calor, los problemas de corrosión y de precipitación de sales.

De forma genérica, se puede decir que los dispositivos de oxidación en agua supercrítica son monofásicos debido a que el oxígeno y los compuestos orgánicos son totalmente miscibles en el medio de reacción. Los reactores de oxidación en agua supercrítica se reparten en dos grandes familias que son los reactores tubulares y los de tanque.

2. 3. 2. 9. REACTORES TUBULARES

Los reactores tubulares presentan una relación superficie/volumen elevada. En el caso de la oxidación hidrotermal, el objetivo de la investigación llevada a cabo en este tipo de reactor es obtener un régimen de flujo tipo pistón. En estas condiciones, el fluido reactivo avanza en porciones paralelas e independientes, es decir, sin intercambio de materia o calor. Así, las características del fluido solamente dependen de la variable de espacio situada a lo largo del reactor. En régimen estacionario, el flujo tipo pistón permite atribuir el mismo tiempo de residencia a todas las partículas que atraviesan el reactor. A causa de su sencillez, el reactor tubular es el más empleado en reactores de OASC, especialmente en instalaciones a escala de laboratorio dedicadas a estudiar la viabilidad de nuevas aplicaciones OASC (Veriansyaha y col., 2005; Lee y col., 2005) o para determinar

parámetros cinéticos o calores de reacción (Portela y col., 2001c; Aymonier y col., 2001; Mateos y col., 2005; Benjamin y col., 2005).

Ventajas

Los reactores tubulares presentan numerosas ventajas a nivel técnico, hidrodinámico y desde el punto de vista de la reactividad:

- **Técnicas:** el reactor tubular puede construirse por simple soldadura de tubos disponibles comercialmente y se adapta satisfactoriamente a las altas presiones gracias a su elevada relación superficie/volumen.
- **Hidrodinámicas:** con el fin de obtener régimen de flujo tipo pistón en el seno del reactor, es necesario que el fluido alcance velocidades elevadas, comprendidas entre 0,5 y 3 m/s, permitiendo evitar la deposición de partículas y producir un elevado grado de turbulencia para homogeneizar el medio de reacción.
- **Reactividad:** este concepto de reactor permite controlar el tiempo de residencia del efluente y, por tanto, su conversión. Además, este tipo de reactor permite una mejor gestión de la energía producida por las reacciones exotérmicas.

Inconvenientes

Este tipo de reactor conlleva ciertas desventajas a nivel técnico. En efecto, al ser relativamente altas las velocidades de flujo en el interior del reactor, es necesaria una longitud de tubo que puede alcanzar la centena de metros con el fin de obtener un tiempo de residencia del orden de un minuto.

Diversos conceptos de reactores tubulares han sido concebidos para paliar los problemas de la exotermicidad de la reacción de oxidación y la precipitación de sales debido a las condiciones de funcionamiento a presión y temperatura

supercríticas. A continuación se presentan las configuraciones de reactores más representativas que se han desarrollado.

Reactor tipo "Modell"

Este reactor tubular incorpora el precalentador, la zona de reacción y la zona de refrigeración sobre un único tubo de diámetro constante, permitiendo la eliminación de volumen muerto (figura 11) (Modell y col., 1993). Las elevadas velocidades de flujo permiten mantener las partículas sólidas en suspensión y arrastrarlas hacia la zona de refrigeración, en la cual las sales son redisueltas. El residuo y el oxidante son inyectados en el reactor a 400°C y la elevación de la temperatura se limita a 600°C mediante el control de la concentración de materia orgánica a tratar. Este tipo de reactor fue empleado para tratar lodos de depuradora con un 10 % en peso de sólidos (Svanstrom y col., 2004).

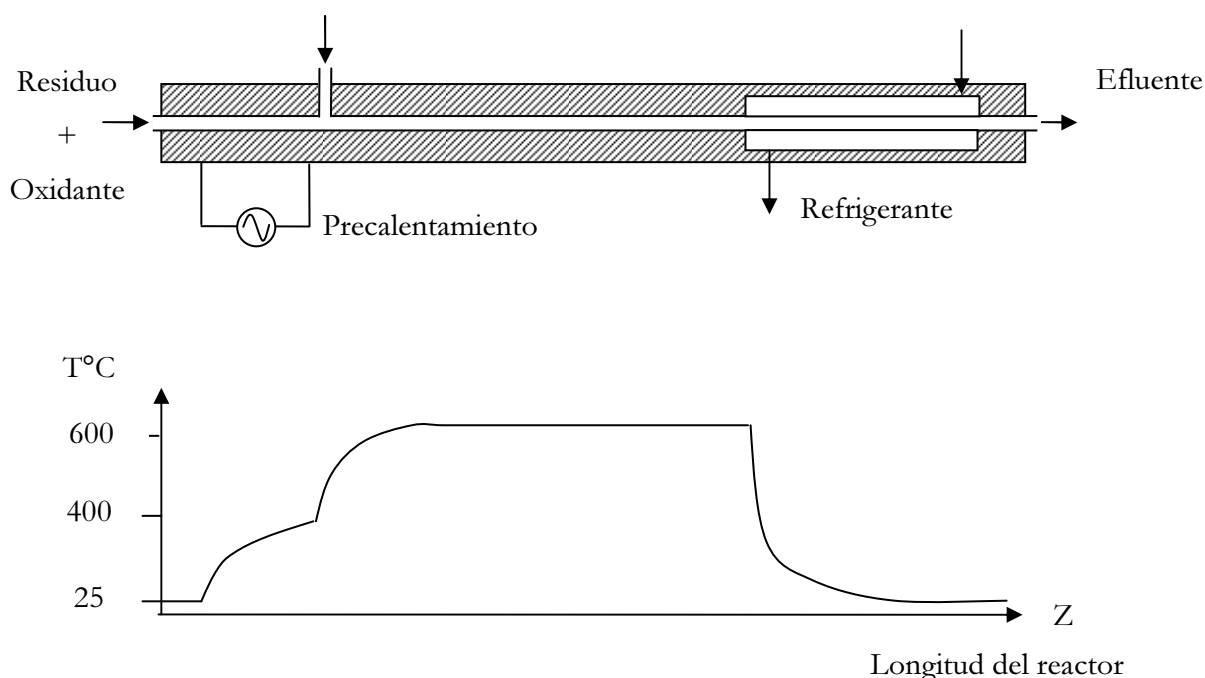


Figura 11. Esquema del reactor tubular tipo "Modell" y perfil de temperatura.

Ventajas: Este concepto permite el transporte de partículas sólidas, tales como las sales, que finalmente pueden resolubilizar en la parte fría del reactor. Además, el sistema permite la posibilidad de utilizar en línea medios de limpieza mecánica como cepillos, etc.

Inconvenientes: La gestión de la exotermicidad es difícil y no existe procedimiento de parada rápida de la reacción en el reactor en caso de sobrecalentamiento.

Reactor tipo "Chematur"

Este tipo de reactor permite un control de la exotermicidad de la reacción de oxidación. Tal y como se muestra en la figura 12, el oxidante se inyecta en diversos puntos a lo largo del reactor. La primera de las inyecciones tiene lugar a una temperatura de 400°C a la entrada del reactor, en una cantidad en defecto respecto a la carga orgánica. Cuando el oxidante es prácticamente consumido y la temperatura alcanza su valor máximo (aproximadamente 600°C), se realiza una inyección de agua fría para reducir la temperatura del medio de reacción hasta 400°C. A continuación, se efectúa una nueva inyección de oxígeno, conduciendo a un nuevo aumento de la temperatura hasta un valor próximo a los 600°C. Una nueva inyección de agua fría se lleva a cabo para volver a reducir la temperatura del medio de reacción hasta los 400°C. Esta regulación se repite a lo largo del reactor hasta la completa destrucción de la materia orgánica presente en el residuo. Este concepto ha sido desarrollado y comercializado por la sociedad «Chematur Engineering». Esta sociedad ha desarrollado varias aplicaciones industriales como son los procesos *Aquacat*[®] y *Aquacritox*[®].

Ventajas: De forma análoga al concepto de reactor Modell, permite el transporte de partículas sólidas y de sales, pero se diferencia por el control de la exotermicidad por medio de inyecciones de agua fría.

Inconvenientes: Las multi-inyecciones de agua conllevan una fatiga térmica en diversas zonas del reactor. Además, el consumo de agua de refrigeración y la potencia necesaria para bombearla son importantes, además de producir una dilución del efluente.

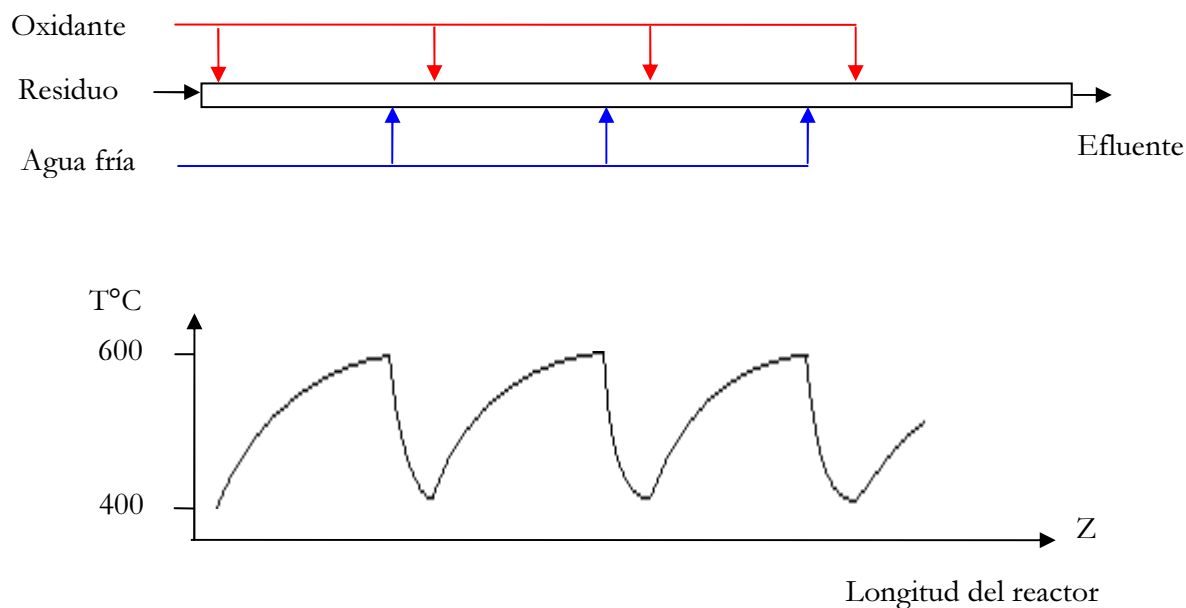


Figura 12. Esquema del reactor tubular tipo "Chematur" y del perfil de temperatura.

Reactor tipo "HOO"

Este concepto de reactor ha sido desarrollado en Francia, en el Instituto de Química de la Materia Condensada de Burdeos, ICMCB (Cansell, 2002). Tal y como muestra la figura 5, la invención consiste en inyectar el oxidante (O_2) en diversos puntos del reactor y comenzar la reacción de oxidación a partir de $250^\circ C$.

Este tipo de reactor permite un control del proceso a partir de la regulación de la cantidad de oxidante inyectada en cada punto. El comienzo de la reacción a $250^\circ C$ permite tratar una carga orgánica mayor y generar en el proceso una cantidad de calor más importante que es posible valorizar en forma de vapor a la salida del sistema.

Este tipo de reactor se ha empleado en varios estudios realizados a diferentes alimentaciones como quedan recogidos en la bibliografía (Vielcazals y col., 2006; Portela y col., 2007; Chkoundali y col., 2008).

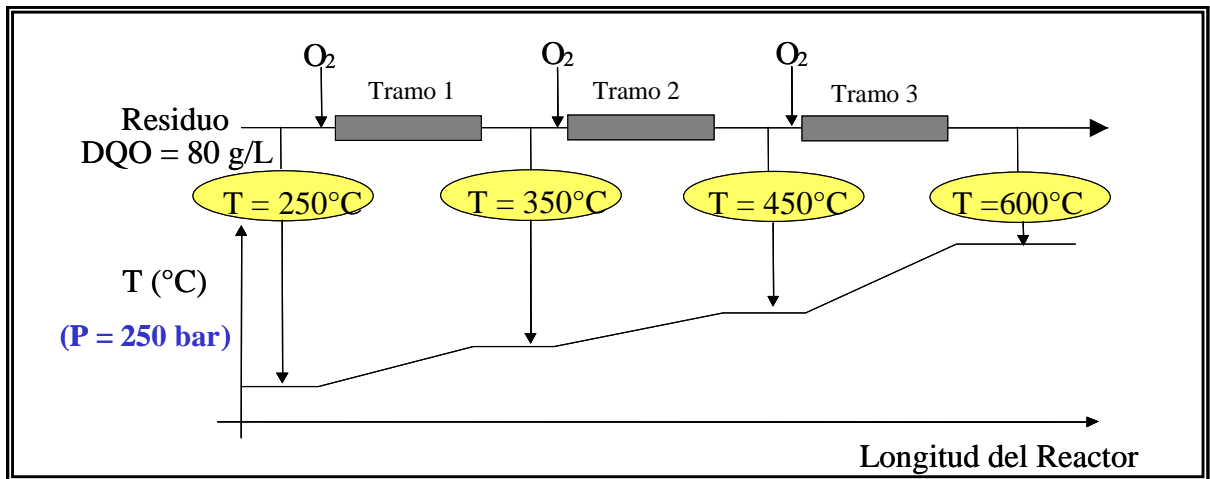


Figura 13. Perfil de temperatura teórica para el reactor multi-inyección HOO.

Ventajas: Este concepto permite un buen control térmico del proceso gracias a la multi-inyección del oxidante. Además, puesto que la reacción comienza a 250°C , es posible eliminar un intercambiador de calor para precalentar el fluido desde 250°C hasta 400°C .

Inconvenientes: La gestión de sales se basa en mantener altas velocidades de flujo, pero puede no ser suficiente para altas concentraciones o generación de sales adherentes a la pared del reactor. No existe procedimiento de parada rápida de la reacción en el reactor en caso de sobrecalentamiento

Reactor tubular coaxial

Estos reactores están constituidos por una doble carcasa donde uno o varios reactivos son precalentados en la parte anular del reactor por intercambio de calor con la parte central del reactor donde tiene lugar la reacción de oxidación (Li y col., 1993).

El reactor coaxial vertical está constituido por un filtro a la entrada de la parte interna del reactor con el objetivo de eliminar las partículas que caen en la parte inferior del reactor. Casal y Schmidt (1998) emplean este tipo de reactor en su aplicación SUWOX en el cual el diclorometano es tratado durante más de 1000 h., con tiempo de residencia entre 22-224 s, 420-460°C y 400 bar alcanzando porcentajes de eliminación mayores de 99,99 %.

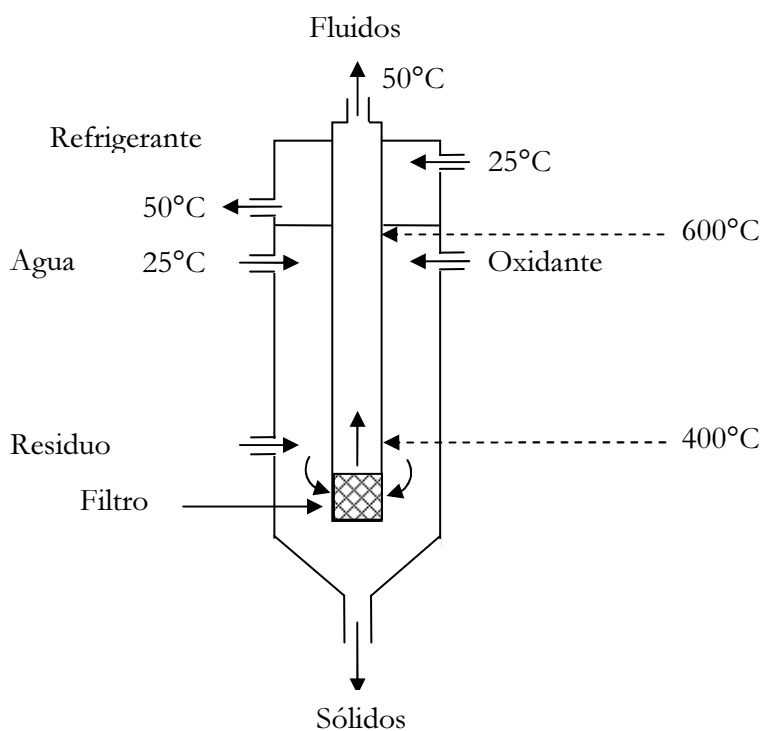


Figura 14. Esquema del reactor tubular vertical coaxial (Li y Gloyna).

Ventajas: Este concepto permite gestionar las sales y las partículas sólidas por separación en el interior del medio de reacción y utiliza el calor producido en la zona de reacción para precalentar el residuo y el oxidante.

Inconvenientes: Su puesta en marcha es difícil y su mantenimiento requiere frecuentes paradas. Por otro lado, un régimen de flujo pistón es poco probable en el interior

de la zona de reacción. La presencia de un filtro a la entrada de la zona reactiva necesita su revisión periódica para evitar su colmatación por las partículas filtradas y por aquellas sales que se forman en la zona de reacción y que caen sobre el filtro.

Reactor tubular de pared porosa

Este tipo de reactor, conocido comúnmente como “transpiring wall reactor”, ha sido desarrollado para aportar una solución a los problemas de transferencia de calor, de precipitación de sales y de corrosión de los reactores de oxidación hidrotérmica en condiciones supercríticas (Mueggenburg y col., 1995). Varias sociedades y organismos de investigación utilizan esta tecnología (Aerojet General Corporation, Foster Wheeler (USA), Der Forschungszentrum en Karlsruhe (Alemania), etc).

Este tipo de reactor está constituido por dos tubos concéntricos. El residuo y el oxidante son inyectados en el tubo interno, mientras que por la parte anular entre la pared externa del reactor y la pared porosa circula agua. El agua está a una presión ligeramente superior a la presión interna del reactor, de modo que pueda atravesar los poros y crear una película protectora de agua a lo largo de la pared interna de la zona de reacción. Esta película permite a su vez solubilizar las sales y evitar su deposición sobre la pared, además reduciendo la corrosión de la pared que soporta la presión del sistema. Este sistema permite concebir los reactores en acero inoxidable como material que aguante la presión y utilizar paredes porosas cerámicas (Fauvel y col., 2004) o de aleaciones con alto contenido en níquel.

Ventajas: Este concepto evita la deposición de partículas sólidas y de sales sobre las paredes de la zona de reacción, limitando la corrosión, por lo que es posible utilizar acero inoxidable como material de construcción del reactor.

Inconvenientes: Análogamente al concepto de reactor Chematur, la adición de agua en la zona de reacción conlleva una dilución del residuo. Por otro lado, en la zona de reacción no existe realmente un régimen de flujo tipo pistón. Por último, el coste de construcción del equipo es mucho más elevado que el de un reactor tubular convencional.

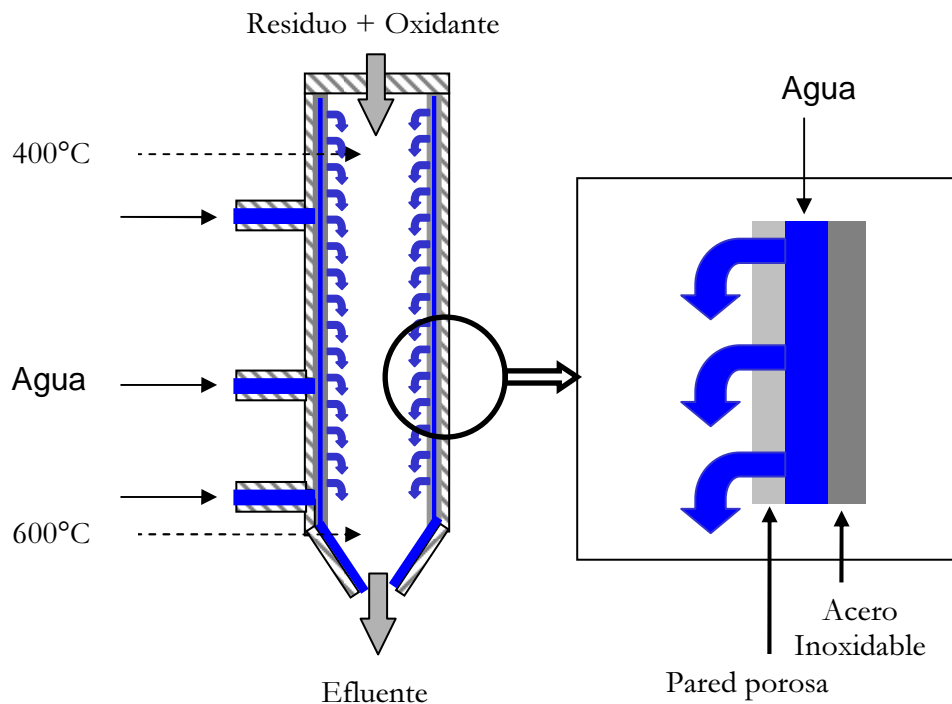


Figura 15. Esquema del reactor tubular de pared porosa.

Tras haber descrito el concepto de reactor tubular y revisar las diferentes soluciones propuestas para estos reactores, a continuación se describirán de la misma forma los sistemas que corresponden a la categoría de reactores de tanque.

2. 3. 2. 10. REACTORES DE TANQUE

Estos reactores se caracterizan por una geometría cilíndrica y una relación longitud/diámetro inferior a 10. El concepto de este tipo de reactor permite gestionar mejor el fenómeno de precipitación de sales y proteger más fácilmente las paredes del reactor contra la corrosión por simple encamisado de reactor. Estos reactores se adaptan bien a los efluentes corrosivos y con alto contenido en sales. La gestión térmica de este tipo de reactores es más delicada que para los reactores

tubulares, por el hecho de que las superficies de intercambio puestas en juego son mucho menores.

Desde el punto de vista del tratamiento del efluente, el reactor tanque es menos eficiente que el reactor tubular, ya que dicho reactor está basado en el hecho de que la concentración a la salida es la misma que la del interior del reactor. Puesto que esta concentración a la salida debe ser pequeña, las velocidades de reacción en el interior del reactor no son elevadas, siendo necesario un volumen de reactor mucho mayor que en el caso de un reactor tubular que alcance la misma conversión.

Estos reactores son los únicos utilizados actualmente para los efluentes corrosivos que contengan concentraciones de halógenos superiores a 1 g/l.

Ventajas

Los reactores de tanque presentan numerosas ventajas a nivel técnico, hidrodinámico y térmico.

- **Técnicas:** Estos reactores, al tener una pequeña relación longitud/diámetro, pueden incorporar fácilmente encamisados que protejan las paredes del mismo (titanio, cerámica, etc.)
- **Hidrodinámicas:** El régimen de flujo cuasi-laminar en el interior de estos reactores permite una separación por gravedad de las sales que precipiten. Para mejorar la hidrodinámica de estos reactores, es posible introducir elementos mecánicos como deflectores, etc.
- **Térmicas:** Este tipo de reactores funciona en régimen isotérmico, de modo que al no existir distribución espacial de temperatura, el aislamiento térmico es más simple.

Inconvenientes

Los inconvenientes se sitúan a nivel técnico e hidrodinámico, pero también a nivel de la reactividad.

- **Técnicos:** La construcción de un reactor con encamisado puede ser compleja para ensamblar las piezas sin perder la estanqueidad de la zona de reacción.
- **Hidrodinámicas:** La hidrodinámica del reactor es compleja, siendo difícil obtener una concentración homogénea en el interior de la zona de reacción, así como tiempos de residencia uniformes por presencia de volúmenes muertos y caminos preferenciales.
- **Reactividad:** El hecho de no existir una concentración homogénea puede generar la presencia de puntos calientes y de tasas de conversión de DQO variables a lo largo del tiempo.

Varios conceptos de reactores de tanque han sido concebidos para gestionar la formación de sales y la transferencia de calor. A continuación se presentan las configuraciones de reactores más representativas que se han desarrollado.

Reactor tipo “Modar”

Este concepto de reactor fue propuesto en los años 80. Se trata de un reactor a alta presión dividido en dos zonas: una zona superior supercrítica y una zona inferior subcrítica. El residuo y el oxidante son inyectados en la zona superior, donde tiene lugar la reacción de oxidación. Las sales inorgánicas que precipitan en esta misma zona caen por gravedad hacia la zona inferior subcrítica donde son redisueltas y evacuadas por la parte inferior del sistema, mientras que el efluente de reacción abandona el reactor por la parte superior (Barner y col., 1992).

En los Estados Unidos, la sociedad “General Atomics” ha propuesto para el tratamiento por oxidación hidrotérmica de residuos del departamento de defensa,

un reactor tipo Modar en corriente descendente protegido de la corrosión por un encamisado de titanio y equipado de un sistema de eliminación de sales. Se han realizado con éxito diversos experimentos con soluciones conteniendo sales hasta concentraciones del 20% en masa, de lodos de depuradoras municipales con materia sólida hasta un 10,7% y de lodos industriales conteniendo hasta un 27% en peso de sólidos.

Ventajas: La exotermicidad de la reacción y la precipitación de sales es gestionada satisfactoriamente por separación gravitatoria y redisolución en la zona subcrítica. La utilización de materiales resistentes a la corrosión, por medio de encamisados, permite minimizar la corrosión del reactor.

Inconvenientes: La inyección de agua a fin de mantener la zona subcrítica a 280°C es considerable y conlleva una dilución del residuo.

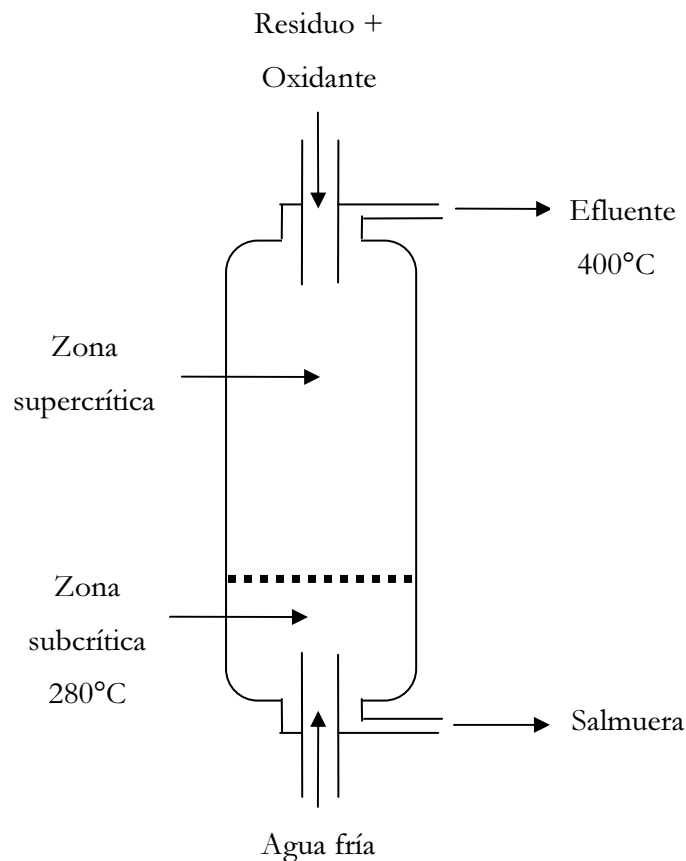


Figura 16. Esquema del reactor de tanque tipo Modar.

Reactor de doble carcasa

Este reactor está diseñado para salvar los efectos de la presión, de la temperatura y del medio de reacción sobre los materiales empleados (Cocero y col., 1997). El residuo y el oxidante se inyectan de forma separada en dos puntos del reactor. El residuo se inyecta a 25°C en la zona exterior de la carcasa (construida en acero inoxidable) y utiliza el calor de reacción de la zona de reacción para alcanzar los 400°C, a nivel de la entrada de la zona de reacción donde se inyecta el oxidante

(construida en Inconel con un pequeño espesor, gracias a que existe la misma presión a ambos lados de esta pared). En esta zona, los reactivos se ponen en contacto y se inicia la reacción hasta que la temperatura alcanza los 600°C. La zona de reacción puede contener un lecho de esferas de alúmina para mejorar la eficacia del reactor (Cocero y Martínez, 2004). Bermejo y col. (2008) emplean este tipo de reactor para tratar residuos con alta concentración de amonio alcanzando eliminaciones prácticamente totales del residuo.

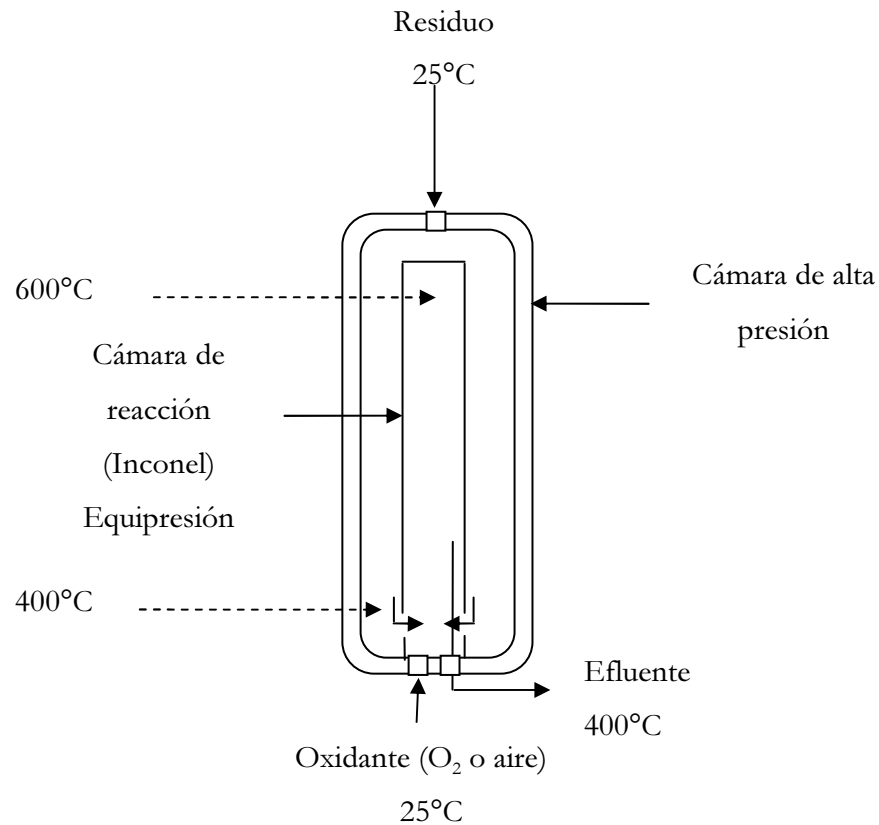


Figura 17. Esquema del reactor de doble carcasa.

Ventajas: Puesto que la zona de reacción no soporta la presión del sistema, puede construirse de pequeño espesor, lo que favorece la transmisión de calor y reduce su precio considerablemente, por lo que puede considerarse como material fungible.

El precalentamiento de los reactivos tiene lugar por transferencia de calor desde la zona de reacción.

Inconvenientes: La gestión de sales es inexistente en este sistema y la evaluación de los tiempos de residencia son aproximativos.

Este concepto de reactor ha sido optimizado introduciendo un agitador en el interior de la zona de reacción para evitar la precipitación de sales y mejorar la homogeneidad del medio y así reducir el volumen del reactor (Joussot-Dubien y col., 2000; Calzavara y col., 2004).

Reactor híbrido "Modar – Doble Carcasa"

Este reactor ha sido diseñado por la sociedad japonesa “Organo Corporation” (Oe y col., 1997). El sistema está constituido por una cámara interna de reacción construida en Inconel 625 o Hastelloy C-276 de pequeño espesor, encontrándose a la misma presión que la cámara exterior, tal y como ocurría en el reactor de doble carcasa. La cámara de reacción está compuesta de dos zonas como ocurría en el concepto Modar, una zona inferior subcrítica (refrigerada por agua fría) donde las sales se redisuelven y una zona supercríticas de reacción y de precipitación de sales.

Ventajas: La corrosión se controla gracias a la cámara de reacción « fungible » de pequeño espesor (desacoplamiento de la influencia de la corrosión y de la presión). Los reactivos presentes en la doble carcasa son precalentados directamente por transferencia de calor desde la cámara de reacción. La gestión de sales se efectúa por redisolución en la zona fría.

Inconvenientes: Los tiempos de residencia y las tasas de conversión son difíciles de controlar. La cantidad de agua inyectada para mantener la zona inferior en condiciones subcríticas no es despreciable, lo que produce una dilución considerable del residuo.

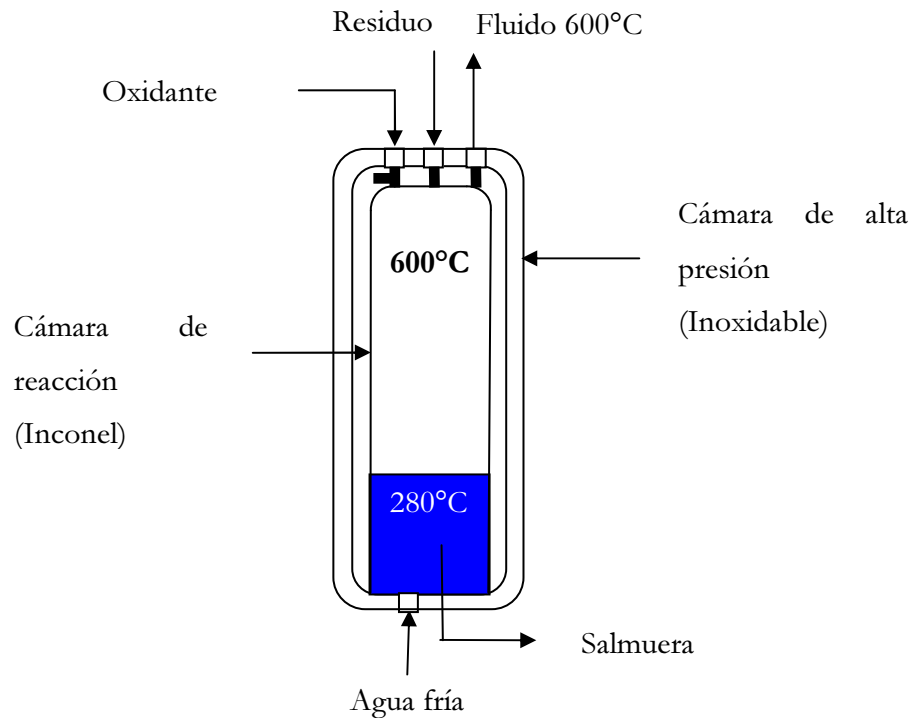


Figura 18. Esquema del reactor de tanque híbrido "Modar - Doble carcasa".

Este estado de desarrollo de los reactores de oxidación hidrotermal permite hoy seleccionar el tipo de reactor (tubular o de tanque) en relación a los otros y permite orientar la elección de un concepto en función del carácter corrosivo del residuo a tratar. En efecto, parece que los reactores de tanque con encamisado son los más desarrollados para el caso de residuos clorados o con alto contenido en sales. Sin embargo, un reactor tubular construido en Inconel 625, utilizado para residuos orgánicos (con pequeño contenido en halógenos), permite un mayor rendimiento en la destrucción del residuo y una mejor gestión térmica del proceso. No se excluye, sin embargo, la posibilidad de acoplar ambos conceptos combinando un reactor de tanque y un reactor tubular en función del avance de la reacción de oxidación hidrotermal.

Además de los reactores presentados en este apartado existen los denominados **Quemadores hidrotérmicos de carcasa refrigerada**. Estos equipos están diseñados para evitar los problemas de corrosión y deposición de sales pues la alimentación se precalienta a temperaturas moderadas (<300°C). La alimentación debe tener un contenido orgánico tal que al entrar en contacto con el oxidante se produzca una autoignición de modo que se genere una llama hidrotérmica en la que se alcanzan temperaturas superiores a los 1000°C. El tiempo de reacción en la llama es de microsegundos, pero las elevadas temperaturas consiguen la combustión de los compuestos. Alrededor de la llama fluye una corriente de agua subcrítica por lo que las altas temperaturas no llegan a las paredes del reactor (Weber y Trepp, 1996). En la figura 19 se presenta un detalle de la cámara de ignición.

Actualmente existe en la bibliografía diversos estudios empleando este sistema para analizar más en profundidad la formación de las llamas hidrotérmicas (Welling y col., 2009; Sierra-Pallares y col., 2009; Augustine y Tester, 2009; Welling y col., 2005). Serikawa y col. (2002) analizaron la influencia de la concentración del isopropanol en la formación de llama hidrotérmica en el proceso OASC. No se observó formación de llama hidrotérmica en concentraciones menores del 2 % en volumen de isopropanol y un coeficiente de exceso $n = 1,8$. Con este mismo coeficiente, entre 2-5 % en volumen de isopropanol se obtienen llamas esporádicas. La duración de estas llamas está alrededor de 0,5-3 s y la ignición y extinción se repiten durante unos 10 s. Llamas hidrotérmicas similares se observaron en otros experimentos empleando hexano y bifenilo como combustible, mostrando que la generación de llama hidrotérmica en OASC no es solo del isopropanol. Para concentraciones mayores del 5% se observa llamas continuas. La concentración máxima estudiada en este caso es del 6% en volumen de isopropanol para no superar la temperatura máxima de diseño del reactor.

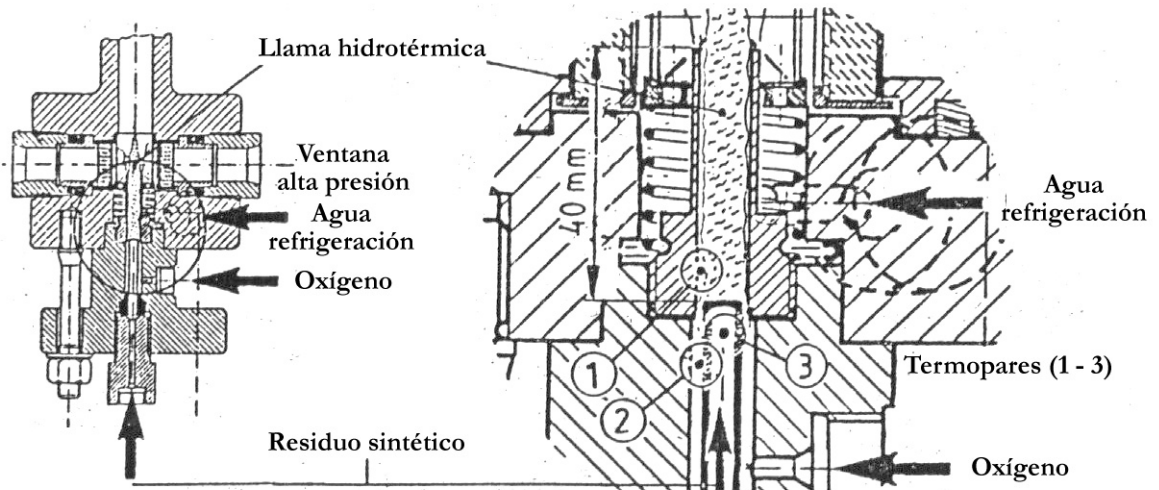


Figura 19. Detalle de la cámara de ignición utilizada en el equipo denominado “quemador hidrotérmico de carcasa refrigerada”, desarrollado en el instituto tecnológico suizo en Zurich (ETH) (Weber y Trepp, 1996).

Tras haber detallado los diferentes tipos de reactores que permiten llevar a cabo la oxidación hidrotérmica, en el siguiente apartado se presentan las instalaciones industriales desarrolladas a partir de dichos conceptos.

2. 3. 2. 11. ESTADO ACTUAL DE LAS INSTALACIONES INDUSTRIALES

Contrariamente a las instalaciones de oxidación subcrítica, donde la tecnología ha llegado a la madurez, existen muchas menos instalaciones de oxidación en agua supercrítica (Debellefontaine, 2003; Aymonier, 2000; Dutournié, 2000). En la tabla 8 se muestran las instalaciones industriales de oxidación supercrítica. La primera instalación comercial se encuentra operativa en Austin (Texas) desde 1994.

Paralelamente a los procesos industriales recogidos en la tabla 8, numerosos proyectos a escala de planta piloto han sido desarrollados como quedan recogidos en la tabla 9.

Proceso (empresa)	Tipo de reactor	Condiciones de operación	Tipo de oxidante	Tipo de residuo tratado	Estado de desarrollo
Aquacritox (SuperCritical Fluids International) (Svensson, 1995)	Tubular	T=520°C P=27 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Industria química	1m ³ .h ⁻¹ 1994 Hunstman (Texas)
AquaCat (SuperCritical Fluids International/ Johnson Matthey)	Tubular	450≤T≤500°C P=27 MPa	Oxígeno	Recuperación de catalizadores (metales preciosos)	2002 Brimsdown (UK)
HydroSolids (Hydroprocessing) (Lendormi y col., 2001; Griffith y Raymond, 2002)	Tubular	(sin especificar)	Oxígeno	Lodos urbanos e industriales	5,7 m ³ .h ⁻¹ 2000 (Texas)
Aqua Reci™ (SuperCritical Fluids International / Feralco)	Tubular	400≤T≤600°C P=25 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Aguas usadas	(sin especificar)
Aquacritox www.scfi.eu/aquacritox.html	Tubular	400≤T≤600°C P=25 MPa $\tau \approx 1$ min	Oxígeno	Lodos urbanos	1,1 m ³ .h ⁻¹ 2000
OSTAU (HOO) (Bottreau y Monboisse, 2003)	Tubular	250≤T≤550°C P=25 MPa $\tau \approx 4$ min	Oxígeno	Residuos peligrosos	100 kg.h ⁻¹ 11/2003 Acetex-Lacq (Francia)

Tabla 8. Instalaciones industriales de oxidación supercrítica.

Proceso	Tipo de reactor	Tipo de oxidante	Tipo de residuo tratado	Estado de desarrollo
Komatsu & Kurita Group (Général Atomic)	Tanque Doble carcasa	Aire	Tratamiento de agua	400 kg/h 1000 h de pruebas Japón
Organo Corporation (General Atomic) (Rossignol, 2001; Cansell y Farhi, 2002)	Tanque Doble carcasa	Aire	PCB ¹ , dioxinas, lodos y residuos radioactivos	100 kg/día 2Tn/día 1995, Tokyo (Japón)
EBARA (Cansell y Farhi, 2002)	Tanque con generación de llama	Oxígeno	Residuo de humos de incineración de basura doméstica	60 kg/h En servicio antes del 2002, Tsukuba (Japón)
US Navy (General Atomic) (Beslin y Cansell, 1997)	Tanque Doble carcasa	Aire	Propergol	250 kg/h 1997, UTAH (USA)
US Navy (General Atomic) (Beslin y Cansell, 1997)	Tanque Doble carcasa	Aire	Residuos peligrosos Residuos portaviones	250 kg/h 1998, Planta móvil
US Navy (Foster Wheeler) (Crooker y col., 2000)	Tubular con pared porosa	Aire	Residuos peligrosos	250 kg/h 1999, Planta móvil Actualmente no está en operación
US Departement of Defense	Tanque encamisado en titanio	(sin especificar)	Residuos radioactivos	0,4 kg/h 1997, Los Alamos (USA)
Aquacritox (SuperCritical Fluids International)	Tubular Inconel 625	Oxígeno	Efluentes industriales	250 kg/h 1999, Karlskoga (Suecia) 2008, Cork (Irlanda)
PIOS HOO (Cansell, 2002)	Combinación Tubular y Tanque	Oxígeno	Residuos peligrosos	100 kg/h 2004, SME-St Médard en Jalles (Francia)
Universidad de Valladolid	Pared transpirable	Aire	Compuestos modelo	40 kg/h
Universidad de Valladolid	Pared transpirable y pared enfriada	Oxígeno	Compuestos modelo	200 kg/h
Universidad de Cádiz	Tubular Acero 316L	Aire	Residuos industriales	25 kg/h
OSCAR (BEFESA-EMASESA)	Tubular Inconel 625	Oxígeno	Aguas Residuales	100 kg/h 2009, Sevilla

Tabla 9. Plantas piloto de oxidación supercrítica. ($P \approx 25$ MPa et $T \approx 550^\circ\text{C}$).

¹ PCB : Policlorobifenilo.

A continuación, se describen algunos procesos con tecnología OASC desarrollada por varias compañías internacionales y se incluyen algunas fotos de las instalaciones.

Proceso Hydrosolids[®] (Hydroprocessing L.L.C.)

Debido a las cada vez más exigentes normativas relacionadas con los lodos de depuradoras, HydroProcessing, LLC ha construido y patentado un proceso de oxidación hidrotérmica de los lodos llamado Hydrosolids[®]. El proceso ha sido instalado en Harlingen, Texas para procesar 10 t/día de lodos secos. Se instalaron dos unidades, la primera de las cuales comenzó a operar en Abril del 2001.



Figura 20. Vista interior de la planta Hydrosolids[®].

En la figura 20 se ha incluido una foto del interior de la planta de Hydrosolids. En líneas generales, la alimentación está constituida por lodo espesado pero no digerido con un contenido de sólidos volátiles en suspensión entre un 1 y un 14,4% en peso equivalente a un poder calorífico entre 100 y 1400 BTU/lb (232 y 3250 kJ/kg). La inyección de oxidante se realiza en uno o varios puntos del reactor donde la alimentación se encuentra en condiciones de presión supercrítica y temperatura subcrítica de temperatura para iniciar la reacción. Iniciar la reacción en condiciones subcríticas de temperatura presenta dos ventajas:

Por un lado, el calor de reacción proporciona calor sensible para llevar la alimentación a temperaturas supercríticas, consiguiéndose un ahorro energético. Por otro lado, el incremento de temperatura alcanzado es mayor de forma que se puede aumentar la concentración de la alimentación sin que se alcance la temperatura máxima de reacción permitida. El efluente del reactor, por tanto, es enfriado de manera secuencial en el cambiador de calor de la alimentación y el enfriador del efluente.

Los resultados obtenidos indican que la conversión alcanzada es superior al 99,9%, de esta forma Halingen Waterworks System (empresa en cuya estación depuradora se encuentra instalada la planta de Hydrosolids) considera que este sistema es más económico que otras alternativas tales como la digestión aeróbica termofílica autotérmica y otras formas de digestión más tradicionales que necesitan deshidratación y eliminación final.

Procesos Aquacritox[®], AquaCat[®] y AquaReci[®] (Chematur Engineering AB)

Chematur Engineering es un grupo de compañías de ingeniería de la industria química situadas en Suecia, EEUU, Finlandia e India. Comenzó sus actividades de ingeniería en 1930 y desde entonces ha evolucionado hasta convertirse en una empresa moderna con experiencia en todos los campos necesarios para llevar a cabo proyectos completos.

Una de sus líneas de trabajo es la Oxidación en Agua SuperCrítica (OASC), definido como un proceso eficiente en la destrucción de compuestos orgánicos de agua residual y lodos, así como en la recuperación de materiales inorgánicos valiosos de efluentes industriales.



Figura 21. Vista parcial de la planta de Karlskoga.

Bajo el nombre de AquaCritox se engloba un proceso OASC aplicado a lodos de depuradora y la instalación de esta tecnología se realizó inicialmente en Karlskoga (Suecia) donde opera una planta de 250 kg/h que se muestra en la figura 18. Posteriormente, en Japón se ha instalado una planta que opera con una alimentación de 1100 kg/h de la mano de la compañía japonesa Shinko Pantec, cuya foto se muestra en la figura 22.



Figura 22. Vista de la planta de Shinko Pantec.

Chematur Engineering AB ha desarrollado junto a la empresa Feralco AB el proceso AquaReci. Dicho proceso se aplica a lodos procedentes de aguas municipales, y se diferencia del anterior en que además de oxidar el lodo, recupera los coagulantes y el fósforo del residuo sólido inorgánico obtenido en la etapa de oxidación supercrítica.

A las tecnologías anteriormente mencionadas hay que añadir la tecnología AquaCat, desarrollada por Chematur a partir de la tecnología AquaCritox junto con Jonson Matthey. El objetivo es la recuperación de metales preciosos de catalizadores agotados. En la figura 23 se muestra una vista parcial de la instalación.



Figura 23. Vista parcial de la instalación del proceso AquaCat.

En el año 2007 el grupo SCFI (SuperCritical Fluids International) adquiere la división de Fluidos Supercríticos de Chematur Engineering. Este grupo amplía el rango de procesado de la tecnología AquaCritox e introduce generación de energía efectiva desde este proceso. En 2008 este grupo pone en servicio una planta de demostración AquaCritox de 250 kg/h en Cork, Irlanda.

Procesos desarrollados por General Atomics.

La compañía General Atomics (GA) trabaja a nivel mundial en el desarrollo de la tecnología OASC. Posee años de experiencia en el desarrollo y demostración de la tecnología OASC, la cual ha sido demostrada en programas de pruebas de más de 500 horas de duración habiendo completado más de 6000 horas de operación de dicha tecnología. A través de diversos contratos con instituciones de defensa de los Estados Unidos, tales como la “Defense Advanced Research

Projects Agency” (DARPA), GA ha demostrado la capacidad de la tecnología OASC para tratar con la mayoría de residuos peligrosos: agentes químicos para guerra, propulsores de cohetes y materiales peligrosos procedentes de barcos.

En la actualidad General Atomics posee diversos sistemas en servicio o bajo construcción, como por ejemplo, un sistema de 272 l/h localizada en Corea que se construyó como parte de una instalación para procesar residuos de la Fuerzas Aéreas; en Tooele, Utah existe una instalación de 680 l/h para tratar residuos procedentes de un proceso de neutralización. En Richmond, en el 2008 han comenzado la construcción de una planta con capacidad de 50 Tm/día para tratar residuos de armamento químico. Otra instalación bajo construcción situada en Alaska con capacidad de 10 Tm/día para poder tratar residuos industriales producidos en esa zona.

Procesos desarrollados por HOO® (Hydrothermal Oxidation Option).

La sociedad francesa HOO, en colaboración con el CNRS (centro nacional de investigación francés) ha desarrollado dos plantas de demostración industrial (ambas de 100 kg/h) para su comercialización en el tratamiento de residuos industriales. En la figura 24 se presenta una fotografía de la planta denominada **OSTAU** basada en el concepto de reactor tubular de triple inyección de oxígeno descrito en el apartado 2. 3. 2. 9. La planta está diseñada para trabajar con un 5 a 10 % de materia orgánica, con un contenido en sales menor a 10 g/l y contenido en cloruros menor a 1 g/l.



Figura 24. Fotografía de la planta OSTAU

En la figura 25 se presenta una fotografía de la planta denominada **PIOS** basada en un sistema de reactores de tanque. Esta planta permite operar con residuos corrosivos con un 5 a 10 % de materia orgánica, con un contenido en sales de 10 a 100 g/l y contenido en cloruros de 1 a 50 g/l.

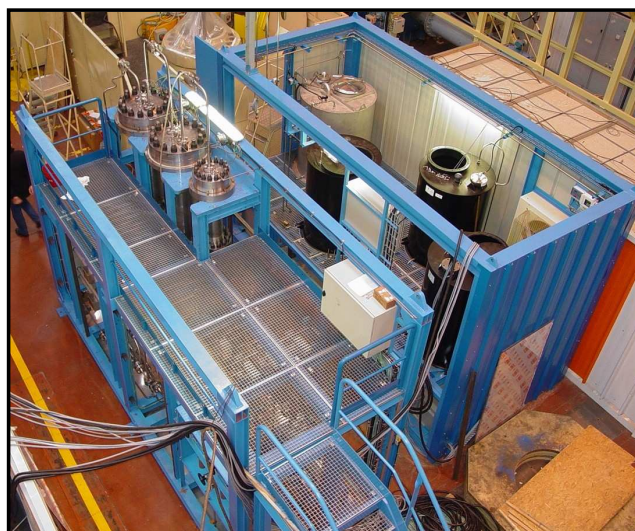


Figura 25. Fotografía de la planta PIOS

En la actualidad la sociedad HOO tras graves problemas de financiación, cesó sus actividades.

A partir de este resumen del estado de la tecnología sobre los procesos de oxidación hidrotérmica, pueden evaluarse los diferentes ejes de investigación científica y el estado de avance en el desarrollo industrial:

- La tecnología de oxidación en agua supercrítica se encuentra aún en fase de desarrollo y necesita todavía esfuerzos considerables, particularmente a nivel de materiales de construcción para diferentes reactores de oxidación hidrotérmica. Esto es debido a las altas temperaturas y presiones de operación, pero también a las propiedades específicas del agua supercrítica que conllevan una corrosión importante de ciertas partes de la instalación. En cambio, las severas condiciones de operación permiten una mineralización completa y rápida de la materia orgánica en productos de reacción inertes, sin formación de NO_x , SO_x u otras moléculas fruto de una combustión incompleta. Está eliminación casi completa de la DQO en el efluente permite un vertido al medio natural de la fase gas y líquida tras una neutralización de los diferentes ácidos correspondientes a los heteroátomos presentes inicialmente en el residuo.

En la actualidad, lejos de haber disminuido el interés por el proceso OASC, se han incrementado los trabajos de investigación y los proyectos industriales que pretenden implantar esta tecnología en un futuro cercano. Si hace una década casi la totalidad de las publicaciones provenían de EE.UU., en los últimos años se han incorporado varios países europeos (entre ellos España con varios grupos de investigación de diferentes universidades) y más recientemente se ha reflejado en la bibliografía el rápido y creciente interés que esta tecnología ha suscitado en China y Japón.

2. 3. 3. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

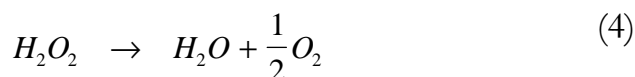
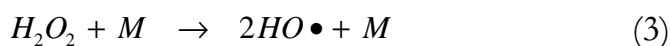
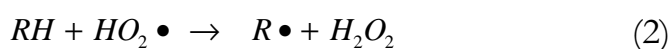
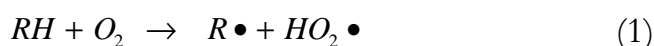
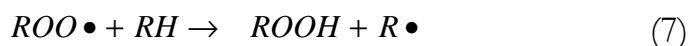
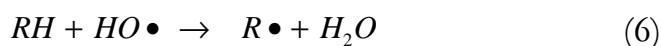
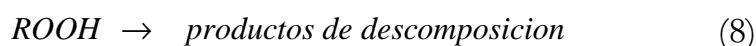
2. 3. 3. 1. MECANISMOS DE REACCIÓN

En el caso de la oxidación acuosa de compuestos orgánicos con oxígeno molecular, tanto en condiciones subcríticas como supercríticas, las reacciones parecen tener lugar a través de un mecanismo de radicales libres (Li y col., 1991). Este tipo de mecanismo se ha evidenciado en las condiciones de oxidación húmeda, donde se conocen con mayor exactitud las reacciones implicadas (Rivas y col., 1998). Estas reacciones de oxidación son de naturaleza autocatalítica y se conocen como “autooxidaciones” (Vogel y col., 1999). En las oxidaciones hidrotérmicas el disolvente es agua y los compuestos orgánicos están presentes de forma más o menos diluida. A priori, las interacciones con las moléculas de agua pueden ser importantes. Sin embargo, generalmente la modelización de la oxidación hidrotérmica usando un mecanismo básico de autooxidación puede explicar la mayoría de las observaciones y medidas que se realizan (Vogel y col., 1999; Li y col., 1991).

Como puede observarse en la tabla 10, en ausencia de iniciadores externos, los radicales libres se forman a través de las **reacciones de iniciación**, /1/ y /2/, en las que el oxígeno reacciona con los enlaces C-H más débiles de los compuestos orgánicos a oxidar.

El producto de la reacción /2/ es el peróxido de hidrógeno, pero éste posteriormente se descompone, por la acción de una especie homogénea o heterogénea (M) para generar radicales hidroxilo /3/, o por acción térmica, que es ya importante a las temperaturas de la oxidación húmeda /4/ (Croiset y col., 1997).

El oxígeno en estado fundamental no reacciona apenas con la mayoría de las moléculas orgánicas debido a restricciones de spin. El oxígeno en estado fundamental es una molécula triplete mientras que la mayoría de los compuestos orgánicos están en estado de singlete. Sin embargo, los radicales orgánicos reaccionan a gran velocidad con el oxígeno porque ambos tienen orbitales semiocupados (Vogel y col., 1999).

Iniciación**Propagación****Terminación**

donde R representa el grupo funcional orgánico

Tabla 10. Mecanismo de reacción comúnmente aceptado para la autooxidación de compuestos orgánicos alifáticos con oxígeno (Vogel y col., 1999).

A elevadas temperaturas, la reacción /1/ es una verdadera fuente de radicales $R\bullet$, pero es muy lenta a temperaturas bajas. El tiempo que transcurre hasta que la velocidad de la reacción /5/ se hace significativa frente a /1/ y /2/ se conoce como “*Tiempo de inducción*”.

Las **reacciones de propagación** comienzan cuando el radical $R\bullet$ se ha formado y reacciona rápidamente con el oxígeno para formar un radical peróxido orgánico /5/ (Emanuel y col., 1984). La especie $ROO\bullet$ (radical peróxido) posteriormente abstrae un átomo de hidrógeno del compuesto orgánico, dando

lugar a un hidroperóxido orgánico (ROOH) /7/. Por otro lado, tiene lugar la acción de los radicales hidroxilo a través de un mecanismo de abstracción de hidrógeno /6/. El radical hidroxilo juega un papel importante en las reacciones de combustión, pues tiene una gran afinidad electrónica (568 kJ), y reacciona de forma no selectiva con la mayoría de los compuestos orgánicos a gran velocidad.

Puesto que los hidroperóxidos orgánicos formados son relativamente inestables, en las **reacciones de terminación** la descomposición de estos intermedios a menudo lleva a un fraccionamiento molecular con la formación de posteriores intermedios oxidados (alcoholes, aldehídos, ácidos, etc...) con menor número de carbonos. Estas reacciones de escisión continúan rápidamente hasta la formación de ácido acético o fórmico, que finalmente serán convertidos en dióxido de carbono y agua. El radical R• formado en las etapas anteriores también puede reaccionar a gran velocidad con otros R• para formar dímeros, pero debido a que la concentración de R• es mucho menor que la de oxígeno, la velocidad de la reacción /9/ es mucho menor que la de la reacción /5/.

2. 3. 3. 2. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE COMPUESTOS MODELO

2. 3. 3. 2. 1. Ecuación general de velocidad

Frecuentemente se han utilizado expresiones cinéticas generales para ajustar los datos experimentales procedentes de la oxidación hidrotérmica de compuestos modelo a elevadas presiones y temperaturas. A través de dichas expresiones es posible determinar los parámetros de Arrhenius (A = coeficiente pre-exponencial y E_a = energía de activación) y los órdenes de reacción (a , b , c) de los reactivos participantes en la expresión de desaparición del compuesto orgánico en cuestión. Normalmente estas expresiones describen las tendencias generales que presentan los datos, pero no puede esperarse que describan los detalles de la compleja química de oxidación. La ecuación global de velocidad adquiere la forma general que se muestra en la ecuación /10/, en la que se incluye un término relativo a la concentración de agua, que puede ser de gran importancia para las reacciones en condiciones supercríticas, mientras que se omite en condiciones subcríticas.

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{comp.orgánico}]^a [O_2]^b [H_2O]^c \quad (10)$$

El volumen específico de la mezcla de reacción es prácticamente constante, puesto que las reacciones se llevan a cabo en condiciones isobáricas e isotérmicas. Al trabajar con un reactor de flujo en pistón, como es frecuente en las publicaciones revisadas, combinando su ecuación de diseño característica con la ley general y expresando la concentración del compuesto orgánico en términos de su concentración inicial y su conversión (X), se obtiene:

$$\frac{dX}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [\text{comp.orgánico}]_0^{a-1} (1-X)^{a-1} [O_2]^b [H_2O]^c \quad (11)$$

donde τ es el tiempo de residencia y k el coeficiente cinético. Esta ecuación muestra que las variables del proceso que influyen en la conversión son el tiempo de residencia, las concentraciones de compuestos orgánicos, oxígeno y agua, y finalmente la temperatura y presión del reactor, las cuales pueden influir en la constante de velocidad. El efecto individual de algunas de esas variables no es sencillo de evaluar debido a que están interrelacionadas de manera compleja. Por ejemplo, los cambios en la presión del reactor mientras se mantiene constante la temperatura afectarían la densidad de la mezcla de reacción, que a su vez influyen en el tiempo de residencia y las concentraciones de compuesto oxidable, oxígeno y agua.

Suponiendo invariables las concentraciones de agua y oxígeno, ya que se emplean en exceso podemos separar variables en la ecuación /11/ e integrarla analíticamente. Usando la condición inicial de conversión cero para tiempo de residencia cero se obtiene:

$$X = 1 - \left(1 - (1 - a)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tau [\text{comp.orgánico}]_0^{a-1} [O_2]_0^b [H_2O]_0^c \right) \quad \text{si } a \neq 1 \quad (12)$$

$$X = 1 - \exp\left(-A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tau [O_2]_0^b [H_2O]_0^c\right) \quad \text{si } a = 1 \quad (13)$$

Pueden obtenerse valores optimizados para los parámetros a, b, c, A y E_a de la ecuación /12/ aplicando un método de regresión no lineal a los datos experimentales. No obstante, lo más frecuente es utilizar la ecuación /13/ puesto que predomina el valor **a = 1**, con lo que se simplifica el análisis cinético.

En la tabla 5 se presenta una recopilación de los estudios cinéticos más representativos realizados con disoluciones acuosas de compuestos modelo. Los parámetros cinéticos obtenidos en estos estudios pueden encontrarse recopilados en diversas revisiones que aparecen en la bibliografía (Li y col., 1991; Tester y col., 1993; Mishra y col., 1995; Ding y col., 1996).

Compuesto Orgánico	Autores
Acetonitrilo	Merchant, (1992).
Ácido acético	Levec y col., (1976); Wightman, (1981); Imamura y col., (1982); Foussard y col., (1989); Lee y Gloyna, (1990); Meyer y col., (1995). Shende y Levec, (1999b); Limousin y col.,(1999); Pan y col.,(2003); Mateos y col.,(2005)
Ácido butírico	Williams y col., (1973); Sánchez-Oneto y col., (2006)
Ácido caprílico	Sanchez-Oneto y col. (2004)
Ácido fórmico	Imamura y col., (1988); Foussard y col., (1989). Shende y Levec,(1999b)
Ácido glioxálico	Shende y col., (1994)
Ácido láctico	Li y col., (1999)
Ácido metilfosfónico	Bianchetta y col.,(1999); Sullivan,(2003); Sullivan y Tester,(2004)
Ácido oleico	Sanchez-Oneto y col. (2004)
Ácido oxálico	Shende y col., (1994)
Ácido propiónico	Imamura y col., (1982); Merchant, (1992). Shende y Levec,(1999a)

Tabla 11. Resumen de los principales compuestos modelo estudiados por diferentes autores.

Compuesto Orgánico	Autores
Ácido 3-hidroxipropiónico	Shende y Levec,(1999a)
Amoniaco	Imamura y col., (1986); Helling y Tester, (1988); Webley y col., (1991). Oshima,(2001)
Amonio	Helling y Tester, (1988); Goto y col.,(1999b); Segond y col.,(2002); Ploeger y col (2006)
Anilina	Ding y col.,(2001); Chen y col.,(2001)
Benceno	Dinaro y col.,(2000)
Bifenilo y PCB's	Anitescu y Tavlarides,(2001); Anitescu y col. (2004); Fang y col.,(2004) Anitescu y Tavlarides,(2005); Fang y col., (2005); O'Brien y col., (2005)
Colorantes	Martín, (1998) ; Chen y col., (1999)
Derivados fenol	Pruden y Le, (1976); Baillod y col., (1982); Yang y Eckert, (1988); Joglekar y col., (1991); Li y col., (1992); Mishra y col., (1995); Martino y Savage, (1997); O'Brien y col. (2005)
Dicloroetano	Baillod and Faith, (1982).
Dietanolamina	Mishra y col., (1995)
Dimetil metilfosfato	Veriansyah y col., (2006)
Dodecano	Limousin y col.,(1999)
EDTA	Lee y col.,(2004)
Etanol	Helling y Tester, (1988); Helling y Tester, (1988); Rice y Croiset, (2001); Xiang y col.,(2002); Schanzenbacher y col.,(2002); Hayashi y col. (2007)
Etilenglicol	Kim y col.,(2003a)
Fenol	Shibaeva y col., (1969) ; Pruden y Le, (1976) ; Helling y col., (1981); Baillod y Faith, (1983); Harris y col., (1983); Jaulin y Chornet, (1987); Willms y col., (1987); Thornton y col. (1991); Joglekar y col., (1991) ; Thornton y Savage, (1990), (1992a) y (1992b); Chang y col., (1995); Kolaczowski y col., (1997) ; Gopalan y col., (1995a); Krajnc y Levec, (1996); Koo y col., (1997) ; Portela y col., (1997) ; Oshima y col., (1998). Yao y col.,(2000); Ju y Feng,(2000); Portela y col.,(2001c); Chen y col.,(2001); Henrikson y Savage,(2004); Mateos y col.,(2005)
Glucosa	Shishido y col.,(2001)

Tabla 11 (continuación). Resumen de los principales compuestos modelo estudiados por diferentes autores.

Compuesto Orgánico	Autores
Metano	Rofer y Streit, (1988) y (1989); Webley y Tester, (1991); Savage y col., (1998a). Broell y col.,(2002)
Metanol	Rofer y Streit, (1989); Webley y col., (1991) ; Tester y col., (1993) ; Brock y col., (1996); Dagaut y col. (1996); Phenix, (1997); Anitescu y col.,(1999); Kruse y col.,(2000a); Jian y Wang, (2004); Mateos y col.,(2005); Vogel y col., (2005); Hayashi y col. (2007)
Metilamina	Benjamin y col., (2005b); Benjamin y col, (2009)
Compuesto Orgánico	Autores
Nitro-alcanos	Anikeev y col.,(2004)
Nitrobenceno	Yao y col.,(2000); Chen y col.,(2001); Zhang y Hua,(2003)
o-Diclorobenceno	Svishchev y Plugatyr, (2006)
p-aminofenol	Ge y col.(2003)
Piridina	Imamura y col., (1988) ; Crain y col., (1993).; Aki y Abraham, (1999a); Aki y Abraham, (1999b)
Polietilen glicol	Otal y col., (1997)
Propeno	Broll y col.,(2002)
Sodio 3,5,6-tricloropiridin-2-ol	Liu y col., (2009)
Sulfuros	Wang y col.,(2003)
Tiodiglicol	Lachance y col.,(1999)
Tolueno	Zu y col.,(2004)
Xileno	Willms y col., (1987); Crain y col., (1993); Kim y col.,(2002) y (2003b)
2-Clorofenol	Li y col. (1993); Lee y col.,(2002); Bruce y col.,(2003)
2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	Chang y Liu, (2007)

Tabla 11 (continuación). Resumen de los principales compuestos modelo estudiados por diferentes autores.

2. 3. 3. 2. 2. Desarrollo de modelos mecanísticos

En el caso de la oxidación en agua supercrítica, puesto que el medio de reacción en el que ocurre la oxidación de los compuestos orgánicos es una fase homogénea similar a un gas denso, es posible basarse en las reacciones en fase gaseosa para investigar la cinética química de los procesos OASC. Esta aproximación es de gran utilidad puesto que existe una amplia literatura disponible sobre reacciones elementales en fase gaseosa, particularmente para combustión y oxidación atmosférica, que tienen lugar básicamente a través de mecanismos de radicales libres. En especial deben tenerse en cuenta los efectos de la presión y las altas concentraciones de agua (característicos de la OASC) en cualquier mecanismo que se haya obtenido a partir de los datos cinéticos de reacciones elementales de combustión u oxidación atmosférica.

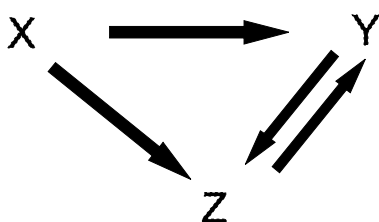
Al contrario que las ecuaciones globales de velocidad, los modelos cinéticos basados en reacciones elementales aportan información mecanística, por lo que son una herramienta mucho más potente que los modelos empíricos. No obstante, requieren mucha más información sobre todas las reacciones químicas que tienen lugar en el medio de reacción. Así, estos modelos han podido realizarse y validarse para la oxidación de sustancias muy simples (como por ejemplo, el metanol), y aún así resulta complicado englobar en el modelo las más de 100 reacciones elementales reversibles implicadas (Savage y col., 1998b).

2. 3. 3. 3. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE RESIDUOS COMPLEJOS

El estudio del comportamiento cinético asociado a la destrucción de mezclas de compuestos es muy importante en el diseño y operación del proceso OASC para residuos complejos. Sin embargo, identificar todos los compuestos implicados y establecer sus complicados mecanismos de reacción requiere una inversión substancial de esfuerzo, tiempo y dinero. Además, debido a que cada componente lleva asociado un coeficiente de velocidad, las variaciones en la composición del residuo darán lugar a desviaciones del coeficiente global de reacción. De este modo, es muy útil el desarrollo de modelos generalizados en el que componentes

con comportamientos similares se agrupen de modo que se obtenga un mecanismo simplificado de reacción con un amplio margen de aplicabilidad.

Basándose en las velocidades globales de reacción en experimentos de oxidación húmeda, se han propuesto modelos matemáticos generalizados que describen rutas de reacción simplificadas. Un ejemplo es el modelo propuesto para la descomposición térmica de los lodos residuales de una planta de lodos activos (Takamatsu y col., 1970) en el que se considera que el lodo está formado por cuatro elementos básicos: materia sólida (X), materia soluble no volátil a 120°C (Y), materia soluble volátil a 120°C (Z) y agua, que se transforman unos en otros según el siguiente esquema simplificado:



En otro estudio cinético sobre oxidación húmeda de lodos (Ploos Van Amstel y Rietema, 1973) se sugiere una división del lodo en tres grupos: a = componentes fácilmente oxidables; b = componentes difíciles de oxidar; y c = componentes no oxidables. Esta última fracción se debe al hecho de que se trabaja a temperaturas inferiores a 300°C, donde los ácidos orgánicos volátiles son difícilmente oxidados. El efecto de la hidrólisis se supone despreciable y se considera una reacción de primer orden para los componentes del lodo y el oxígeno. Este modelo ha sido posteriormente simplificado por Foussard y col. (1989), considerando sólo componentes fácilmente oxidables (a) y componentes difíciles de oxidar (b).

Suponiendo una reacción de primer orden respecto al compuesto orgánico se pueden escribir las expresiones de velocidad como:

$$-\frac{da}{dt} = k_a a \quad (14)$$

$$-\frac{db}{dt} = k_b b \quad (15)$$

La velocidad total de oxidación es la suma de ambas velocidades, pues se considera que ambas reacciones son paralelas.

Normalmente los datos cinéticos obtenidos corresponden a la reacción global de oxidación, pero pueden existir reacciones de hidrólisis, pirólisis y deshidratación que estén en competencia. Debido a la falta de información y a la pequeña extensión que alcanzan estas reacciones frente a la oxidación, la mayoría de los estudios cinéticos asumen que la velocidad global de reacción está dominada por la oxidación.

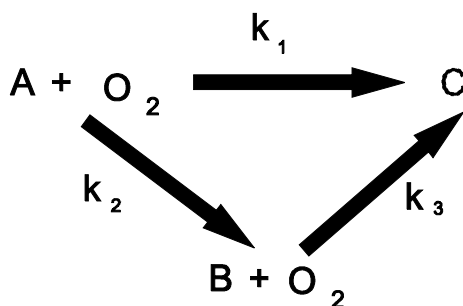
2. 3. 3. 3. 1. Modelo cinético generalizado

El grupo de investigación de la Universidad de Texas (Li y col., 1991) ha propuesto un modelo cinético generalizado para la oxidación hidrotérmica, tanto en condiciones subcríticas como supercríticas, basado en un esquema de reacción simplificado que se centra en los intermedios de oxidación estables que verdaderamente limitan la velocidad de reacción.

En este modelo, la velocidad global de la oxidación húmeda depende de la velocidad de formación de productos finales y de las velocidades de formación y destrucción de los intermedios estables. Los intermedios de reacción típicos son ácido acético, metanol y etanol, con energías de activación mucho mayores (170-350 kJ/mol) que las de los compuestos orgánicos de mayor peso molecular (20-100 kJ/mol). De estos, el ácido acético se toma como el más representativo como limitante de la velocidad, pues aunque su energía de activación no es la mayor,

presenta una constante pre-exponencial considerablemente menor que el metanol y el etanol.

El modelo supone la existencia de tres grupos de sustancias orgánicas en los efluentes líquido y gaseoso. El grupo A incluye todos los compuestos orgánicos iniciales y los intermedios de oxidación excepto el ácido acético. El grupo B contiene los intermedios refractarios representados por el ácido acético y el grupo C incluye a los productos finales de oxidación. Los compuestos del grupo A son transformados a los del grupo C a través de tres rutas simplificadas, como se representa esquemáticamente a continuación:



Las concentraciones de los grupos A o B pueden expresarse mediante datos de carbono orgánico total (COT) o demanda química de oxígeno (DQO).

Considerando que la reacción es de primer orden para los grupos A y B y de orden n para el oxígeno, las ecuaciones de velocidad para la oxidación de los grupos A y B en un reactor isotérmico, ideal, discontinuo agitado o reactor de flujo pistón con una velocidad de flujo volumétrico constante pueden expresarse:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 e^{\frac{-E_1}{RT}} [A][O_2]^{n_1} + k_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} [A][O_2]^{n_2} \quad (16)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_3 e^{\frac{-E_3}{RT}} [B][O_2]^{n_3} - k_2 e^{\frac{-E_2}{RT}} [A][O_2]^{n_2} \quad (17)$$

En muchos casos, al igual que en la cinética de compuestos simples, n_1 , n_2 y n_3 son cercanos a cero, especialmente si se usa oxígeno en exceso.

Este esquema de reacción propuesto se ha modificado posteriormente (Li y col., 1993a) para residuos representados por compuestos orgánicos nitrogenados y clorados.

Para compuestos orgánicos con contenido en nitrógeno, el nitrógeno gaseoso está llamado a ser el producto final predominante de la OASC, a pesar del estado de oxidación inicial del mismo (Killilea y col., 1992) y como producto intermedio de mayor estabilidad se toma el amoníaco (Webley y col., 1991).

En el caso de los compuestos orgánicos clorados el planteamiento es análogo. El cloruro de metilo es un intermedio de reacción representativo entre los hidrocarburos clorados de cadena corta que probablemente se formarán.

El modelo cinético generalizado propuesto se ha probado para el ajuste de gran variedad de datos experimentales (Li y col., 1991; Lin y col., 1996; Levec, 1997), demostrando su validez para representar la oxidación acuosa, en condiciones subcríticas y supercríticas, de residuos simples y complejos.

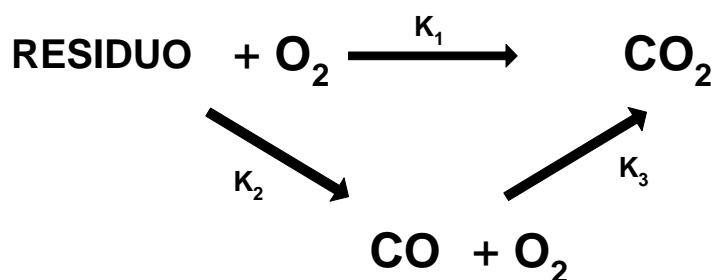
2.3.3.3.2. Modelo cinético generalizado basado en el monóxido de carbono

El grupo de investigación de la Universidad de Cádiz (Portela y col., 2001b) ha propuesto un nuevo modelo generalizado basado en la formación de monóxido de carbono como intermedio refractario de mayor importancia. Así, en la oxidación hidrotérmica de residuos en los que la formación del ácido acético no tenga excesiva relevancia, no tiene interés práctico aplicar el modelo generalizado propuesto en 1991 por Li y colaboradores, basado generalmente en el ácido acético como intermedio refractario. En cambio, si en la oxidación de dichos residuos la formación de monóxido de carbono es de mayor importancia que la formación de ácido acético, resulta conveniente la utilización del modelo propuesto por Portela y

colaboradores, puesto que permite predecir la evolución de un intermedio refractario y altamente contaminante.

En dicho modelo la velocidad global de la oxidación depende de la velocidad de formación de CO₂ como producto final de oxidación, y de las velocidades de formación y destrucción del CO, considerado como intermedio de gran estabilidad frente a la oxidación.

El esquema de reacciones aplicable en este caso sería:



donde el grupo denominado “Residuo” incluye a todos los compuestos iniciales e intermedios de reacción excepto al monóxido de carbono.

El modelo generalizado basado en el monóxido de carbono ha sido empleado satisfactoriamente para el caso de la oxidación hidrotérmica del Servol, una taladrina de tipo semisintético empleada en la industria de mecanizado de piezas mecánicas (Portela y col., 2001b).

2.3.3.3.3. Modelo cinético en dos etapas

En ocasiones, al comprobar el avance de la reacción con respecto al tiempo, a partir de parámetros globales de medida de la cantidad de materia orgánica, como son la DQO o la COT, se observa que la destrucción de la materia orgánica, a una temperatura dada tiene lugar en dos etapas, una primera etapa rápida de reducción del contenido orgánico seguida de otra más lenta. Shende y Mahajani (1994)

emplean este modelo en dos etapas para ajustar los datos de eliminación de DQO en la oxidación húmeda, catalizada y no catalizada, del ácido glioxálico. Cada una de estas etapas, se corresponde con una cinética de pseudo-primer orden, y obtienen la ecuación para la velocidad global de desaparición de DQO para cada una de ellas. Según dichos autores, la primera etapa se corresponde en parte con la descomposición directa del ácido glioxálico en CO_2 y H_2O , y simultáneamente, parte del ácido glioxálico se oxida hacia ácido oxálico, mientras que la segunda etapa, refleja la elevada resistencia que ofrece el ácido oxálico a la oxidación.

Este modelo de dos etapas es posteriormente empleado por Shende y Levec (2000) para modelizar la eliminación del COT en la oxidación húmeda del ácido maléico y del ácido fumárico, ambos compuestos intermedios típicos detectados en la oxidación húmeda de fenol. En ambos casos, ajusta la reducción de COT a una cinética de pseudo-primer orden en dos etapas.

Otros autores (Lei y col., 2000), han empleado el modelo cinético en dos etapas para modelizar la oxidación húmeda de las aguas residuales procedentes de una industria textil en Hong Kong. Dichos autores justifican que la existencia de dicha cinética indica que la oxidación tiene lugar en dos etapas distintas: una primera etapa rápida en la cual las moléculas de mayor tamaño son oxidadas hasta compuestos intermedios, dióxido de carbono y agua, seguida de una segunda etapa lenta de reacción en la cual los compuestos intermedios son oxidados en productos finales, es decir, dióxido de carbono y agua.

La ventaja principal de este modelo de dos etapas es que, al igual que los modelos generalizados, asume la existencia de dos grupos de compuestos, unos que son oxidados fácilmente hasta productos finales y otros que se muestran más refractarios a su oxidación, pero con la diferencia de que no es necesario conocer cuál o cuáles son estos compuestos intermedios refractarios, y es posible llevar a cabo la modelización cinética a partir de los datos de eliminación de parámetros globales de medida de la materia orgánica como son la DQO y la COT.

Este método resulta más adecuado para representar la cinética de oxidación de un tipo de taladrina (Biocut 35) en el caso de encontrarnos por encima de un 200% de exceso de oxidante (Sánchez-Oneto, 2005).

2. 3. 3. 4. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN

Para llevar a cabo el escalamiento del proceso de oxidación hidrotérmica, muchos grupos de investigación están trabajando en el desarrollo de herramientas de simulación. Para ello se realizan estudios enfocados en profundizar en el conocimiento de los parámetros que caracterizan el funcionamiento del reactor y del intercambiador de calor. Estos parámetros son fundamentalmente los mecanismos químicos de la oxidación hidrotérmica, la cinética de la reacción, propiedades termodinámicas de las mezclas reactivas y coeficientes de transferencia de calor.

Los mecanismos de reacción y los parámetros cinéticos están cada vez mejor documentados (Meyer, 1995; Savage y Smith, 1995; Li y col., 1993a). En cuanto a los parámetros de tipo térmico se han realizado diversos estudios. Chen y colaboradores (1995) proponen un valor medio para el calor de reacción de la mayoría de los compuestos orgánicos de -435 kJ/mol y de -870 kJ/mol para el ácido acético. Cocero y colaboradores (2002), a partir del calor de reacción obtenido para 50 compuestos diferentes a partir de la base de datos del software ASPEN PLUS, proponen una ecuación para el cálculo del calor de reacción para la oxidación hidrotérmica a $T = 400^{\circ}\text{C}$ y $P = 25$ MPa, a partir de la fórmula molecular del compuesto. Dicha ecuación es la siguiente:

$$-\Delta H \text{ (kJ/mol)} = 415 \cdot n + 107 \cdot m - 193 \cdot f \quad (18)$$

donde n = número de átomos de carbono, m = número de átomos de hidrógeno, y f = número de átomos de oxígeno. Esta ecuación, aunque se ajusta bastante bien a los valores experimentales obtenidos para compuestos simples no es capaz de predecir el calor de reacción cuando se trata de mezclas de compuestos y/o cuando

el compuesto presenta en su composición molecular otros elementos además del C, H y O, como es el caso que nos ocupa.

Aymonier y colaboradores (2001) proponen la determinación experimental del calor global de reacción producido en la oxidación hidrotérmica de compuestos modelo y residuos industriales, usando un reactor tubular casi-adiabático que ha sido diseñado y construido en el ICMCB (Instituto de Química de la Materia Condensada de Burdeos, Francia) y que permite conocer la distribución de temperaturas a lo largo del reactor, a partir de la cual es posible obtener el calor global de la reacción. Dichos autores obtienen experimentalmente el calor global para la oxidación en agua supercrítica del ácido acético y prueba la validez del valor obtenido mediante el desarrollo de un simulador que, usando el calor global de reacción así obtenido, predice bastante bien el perfil de temperaturas obtenido experimentalmente. Posteriormente, Sánchez-Oneto (2005) obtiene experimentalmente el calor de reacción de la taladrina Biocut 35 empleando el mismo reactor.

A partir del conocimiento de los parámetros que caracterizan el funcionamiento del reactor y del intercambiador de calor, se continúa avanzando en el desarrollo de herramientas de simulación. En la actualidad, diferentes modelos numéricos se presentan en la literatura para simular el comportamiento térmico del reactor. Dutournié y col. (2007) presentan tres modelos matemáticos para simular el comportamiento térmico del reactor en la oxidación en agua sub y supercrítica del fenol. Estos modelos están basados en las clásicas ecuaciones de conservación (masa, especies químicas, cantidad de movimiento y energía). El primer modelo de simulación opera en flujo turbulento. El segundo tuvo en cuenta los efectos de los puntos de inyección de oxígeno y el tercero considera un flujo laminar con inyecciones de oxígeno. Al comparar los datos simulados con los experimentales se obtuvo una buena estimación del comportamiento térmico en los primeros metros del reactor solamente con el tercer modelo. Esto puede ser debido a que el fenol aumenta la viscosidad del fluido y por lo tanto, disminuye el número de Reynolds. Vielcazals y col. (2006) desarrollaron un modelo matemático de un reactor tubular horizontal con múltiples puntos de inyección de oxidante para la oxidación supercrítica del metanol. Estos autores estudiaron diferentes

datos cinéticos en sus simulaciones modificando algunos parámetros de la cinética dentro del rango de confianza definido por los autores, siendo los datos presentados por Mateos y col. (2005) los que presentan mejor predicción numérica.

Recientemente, Fourcault y col. (2009) en colaboración con el grupo de investigación en el que se desarrolla el presente trabajo propone un modelo numerico para la simulación de la planta piloto de la UCA mediante la validación con un pequeño numero de pruebas experimentales realizadas en la propia planta.

Otra herramienta de simulación que está proporcionando resultados satisfactorios es el empleo de software de simulación, mediante el cual, podemos llegar a realizar una simulación teniendo en cuenta la totalidad del equipo experimental empleado en el estudio en cuestión, no solamente del comportamiento térmico del reactor, como ocurre en estudios anteriores mediante modelos matemáticos. En el estudio de simulación del proceso OASC presentado en esta Memoria se ha llevado a cabo con el software PROSIM PLUS, el cual presentan resultados muy satisfactorios en varios trabajos anteriores recogidos en la bibliografía. Portela y col. (2007) estudiaron la oxidación del metanol en un reactor con multi-inyección de oxígeno. Diferentes experimentos se llevaron a cabo en condiciones cuasi-adiabáticas, con una temperatura a la entrada del reactor de la alimentación de 430°C y a la salida del reactor 700°C. La comparación entre los perfiles de temperaturas experimentales y los obtenidos mediante simulación permite la validación de este software para el escalado del proceso de oxidación hidrotérmica. Los resultados mostraron que la energía de activación, las pérdidas de calor y, en menor medida, y la entalpía de reacción fueron parámetros sensibles para la simulación. Por otra parte, existe la posibilidad de determinar los parámetros cinéticos y la entalpía de reacción de aguas residuales a partir de los perfiles de temperatura experimentales de dichos residuos. En el caso de las aguas residuales reales, Chkoundali y col. (2008) simularon con éxito la oxidación hidrotérmica de las aguas residuales obtenidas de la molienda del aceite de oliva con multi-inyección de oxígeno.

Debido a la necesidad de realizar estudios de simulación del proceso de oxidación en agua supercrítica como paso previo al escalado, en la presente Memoria abordaremos la simulación de OASC del fenol en planta piloto, validando los datos experimentales con los resultados obtenidos en la simulación.

2. 4. TECNOLOGÍAS DE APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO

2. 4. 1. FUENTES DE ENERGIA ACTUALES

La dependencia de los combustibles fósiles como el principal recurso energético ha conducido a una importante crisis energética y problemas medioambientales a nivel mundial, debido al agotamiento de los combustibles y a las emisiones de contaminantes. Periódicamente, teniendo en cuenta los yacimientos de petróleo que se conocen, se hacen estimaciones del tiempo que durarán los recursos procedentes de combustibles fósiles. En 1999, por ejemplo, se estimó que dichos recursos llegarán a agotarse dentro de una o dos décadas en Egipto (Abdallah y col., 1999). En China, la cantidad de crudo importado necesario para la demanda energética en el año 2000 era del 31% y esa demanda alcanzará el 45-55% en el 2010 (Mao, 2003). Este incremento en la demanda energética acelerará el agotamiento de los combustibles fósiles. Además, la combustión de dichos recursos produce considerables gases tóxicos y de efecto invernadero, tales como CO₂, SO₂, NO_x y otros contaminantes, causando el conocido calentamiento global del planeta y la lluvia ácida. En respuesta por intentar paliar estos dos problemas, se están realizando continuos esfuerzos por buscar alternativas limpias y renovables para un desarrollo sostenible.

España es un país fuertemente dependiente de las importaciones energéticas. De hecho, importa casi un 80% de la energía que consume. Además, la economía, en contra de la tendencia de la Unión Europea, tiene un tejido productivo con una intensidad energética alta y ascendente. Ambos factores añaden un valor especial a la energía producida con fuentes de energía renovable, autóctonas, e independientes, evitando, por lo tanto, los vaivenes de precios en los

mercados internacionales. En la figura 26 se muestra las fuentes de producción de energía en España.

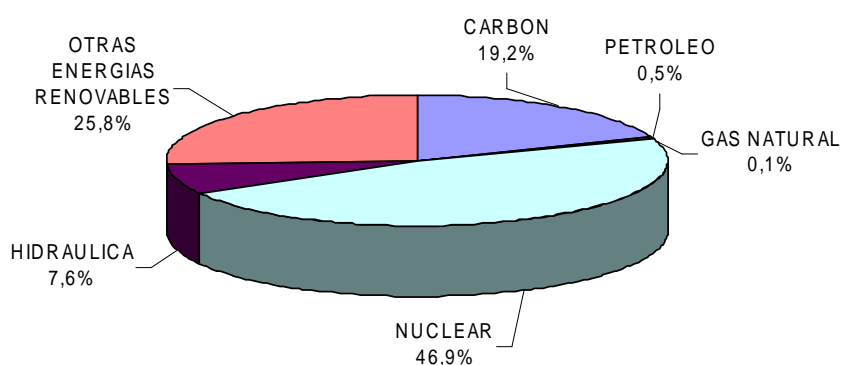


Figura 26. Fuentes de producción de energía en España en 2007. Fuente SGE (Secretaría General de Energía).

Por otro lado, aunque las energías renovables están cada vez más presentes en el cómputo energético total, la inmensa mayoría de la energía consumida tiene origen fósil (petróleo, carbón y gas natural), por tanto altamente contaminante. En la figura 27 se muestra el consumo de energía en España en 2007.

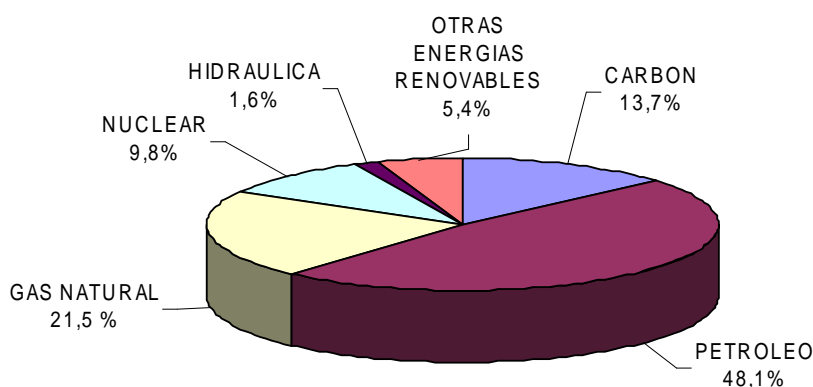


Figura 27. Consumo de energía en España en 2007. Fuente: SGE.

El petróleo y sus derivados constituyen la mayor parte de la energía consumida en España. Aunque en España existen yacimientos de petróleo, su producción no es suficiente para satisfacer la demanda energética, lo que hace que la práctica totalidad del crudo que se trata en las diez refinerías españolas tenga que ser importado.

Por su parte, el gas natural constituye en 2007 el 21,5% del consumo total de energía, con un aumento del 4,3% respecto a 2006. Este consumo aumenta cada año, lo que da una idea de la importancia de esta fuente de energía desde el punto de vista medioambiental. El gas natural es el combustible fósil con menor impacto medioambiental de todos los utilizados, puesto que presenta menores emisiones de gases contaminantes (SO₂, CO₂, NO_x y CH₄) por unidad de energía producida.

Para invertir la tendencia actual del consumo energético en España, el Ministerio de Industria, Turismo y Comercio ha puesto en marcha una Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética 2004-2012, que pretende reducir un 8,5% el consumo de energía primaria, y un Plan de Energías Renovables (PER) para fomentar el consumo de las energías renovables. Ambas medidas están encaminadas a reducir la dependencia energética y el volumen de emisiones contaminantes a la atmósfera.

El hidrógeno es un gas combustible que se puede emplear como vector energético, es decir, es un vehículo de la energía, como la electricidad. Hoy en día, se emplea una gran cantidad de gas hidrógeno como combustible en petroquímica y en la industria química en general. Los desarrollos futuros de las pilas de combustible aumentarán también la necesidad de este gas. Sin embargo, el hidrógeno es un gas que no está disponible directamente en la naturaleza sino que debe ser producido a partir de otras sustancias. Muchos procesos industriales de producción de hidrógeno emplean técnicas de reformado, las cuales requieren hidrocarburos que provienen de la industria del petróleo. De esta manera, la producción de hidrógeno por este método no puede ser considerado como un 'gas limpio'.

2. 4. 2. ENERGÍAS RENOVABLES

Existen diferentes fuentes de energía renovables dependiendo de los recursos naturales utilizados para la generación de dicha energía, tales como la energía hidráulica, eólica, solar, la derivada de la biomasa, etc.

Las energías renovables reciben distintos tipos de ayudas por parte del Estado para facilitar su desarrollo tecnológico y como reconocimiento de sus ventajas ambientales frente a otros sistemas de producción energética.

El fomento de las energías renovables es uno de los vectores de la política energética europea y española. Según la normativa vigente y recogida por el Plan de Energías Renovables, en 2010 dichas energías deben cubrir el 12% del consumo de energía primaria del país, el 29,4% de la generación eléctrica y el 5,75% de las necesidades del transporte.

2. 4. 2. 1. LA BIOMASA

De los distintos recursos naturales empleados para la generación de energía renovable, la biomasa es uno de los recursos renovables más abundantes que existen.

El término biomasa es bastante amplio y en primer lugar, se tratará de definir. Para un microbiólogo el término biomasa tiene un significado bastante específico pues se refiere a las células vivas que se encuentran en un fermentador. Para un ecologista el término hace referencia a todos los organismos vivos de un ecosistema dado. No obstante, un significado bastante diferente ha sido gradualmente desarrollado y, de una forma genérica, por *biomasa* se entiende “el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma”. En la figura 28 se esquematizan las diferentes fuentes de biomasa y la relación entre ellas.

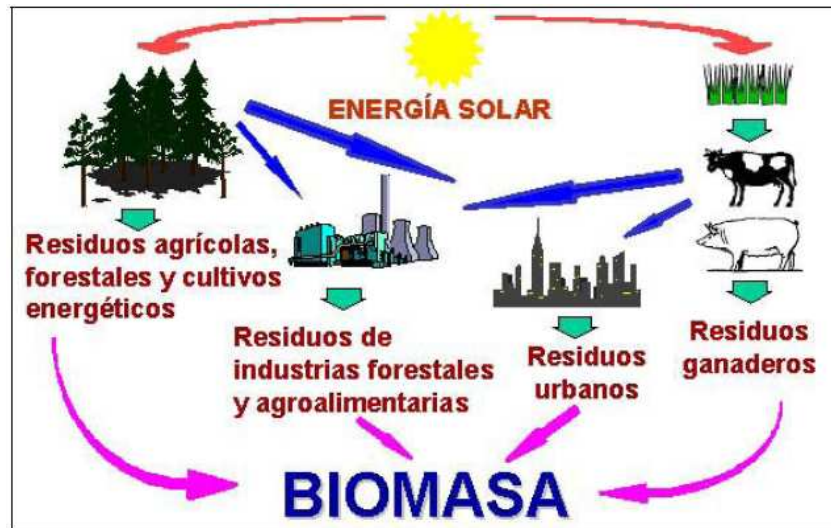


Figura 28. Diferentes fuentes de biomasa y la relación entre ellas.

La energía de la biomasa proviene en última instancia del sol que gracias al proceso de fotosíntesis es aprovechada por el reino vegetal, el cual absorbe y almacena una parte de la energía solar que llega a la tierra; las células vegetales utilizan la radiación solar para formar sustancias orgánicas a partir de sustancias simples y del CO_2 presente en el aire. La energía solar entonces se transforma en energía química. El reino animal incorpora, transforma y modifica dicha energía. En este proceso de transformación de la materia orgánica se generan subproductos que no tienen valor para la cadena nutritiva o no sirven para la fabricación de productos de mercado, pero que pueden utilizarse como combustibles en diferentes aprovechamientos energéticos. A su vez, las transformaciones de carácter industrial o urbanas de la materia prima vegetal o animal crean una serie de residuos que constituyen otro tipo de biomasa.

Existe una serie de factores que condicionan el consumo de biomasa con fines energéticos en los países europeos y que hacen que éste varíe de unos a otros, tanto cuantitativamente como en el aprovechamiento de la energía final. Estos factores se pueden dividir en tres grupos:

- *Factores geográficos.* Inciden directamente sobre las características climáticas del país condicionando, por tanto, las necesidades térmicas que se pueden cubrir con combustibles biomásicos.
- *Factores energéticos.* Dependiendo de los precios y características del mercado de la energía en cada momento, se ha de decidir si es o no rentable el aprovechamiento de la biomasa como alternativa energética en sus diversas aplicaciones.
- *Disponibilidad del recurso.* Hace referencia a la posibilidad de acceso al recurso y la garantía de su existencia. Estos factores son los más importantes ya que inciden directamente tanto en el consumo energético de biomasa como en sus otras posibles aplicaciones.

2. 4. 2. 1. 1. TIPOS DE BIOMASA

Existen diferentes tipos o fuentes de biomasa que pueden ser utilizados para abastecer la demanda de energía. Una de las clasificaciones generalmente más aceptada es la siguiente, que atiende a su origen:

- ***Biomasa natural:*** es la que se produce espontáneamente en la naturaleza sin ningún tipo de intervención humana. Los recursos generados en las podas naturales de un bosque constituyen un ejemplo de este tipo de biomasa. La utilización de estos recursos requiere de la gestión de su adquisición y transporte hasta la empresa lo que puede provocar que su uso sea inviable económicamente. Además, la explotación intensiva de este recurso no es compatible con la protección del medio ambiente, aunque sea una de las principales fuentes energéticas de los países subdesarrollados.
- ***Biomasa residual seca:*** se incluyen en este grupo los subproductos sólidos no utilizados en las actividades agrícolas, en las forestales y en los procesos de las industrias agroalimentarias y de transformación de la madera y que, por tanto, son considerados residuos. Este es el grupo que

en la actualidad presenta un mayor interés desde el punto de vista del aprovechamiento industrial. Algunos ejemplos de este tipo de biomasa son la cáscara de almendra, el orujo, las podas de frutales, el serrín, etc.

- ***Biomasa residual húmeda:*** son los vertidos denominados biodegradables: las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines).
- ***Cultivos energéticos:*** son cultivos realizados con la única finalidad de producir biomasa transformable en combustible. Algunos ejemplos son el cardo (*cynara cardunculus*), el girasol cuando se destina a la producción de biocarburantes, etc.
- ***Excedentes agrícolas:*** los excedentes agrícolas que no sean empleados en la alimentación humana pueden ser considerados como biomasa y pueden aprovecharse, por ejemplo, para la elaboración de biocombustibles líquidos.
- ***Biocarburantes:*** aunque su origen se encuentra en la transformación tanto de la biomasa residual húmeda (por ejemplo reciclado de aceites) como de la biomasa residual seca rica en azúcares (trigo, maíz, etc.) o en los cultivos energéticos (colza, girasol, etc.), por sus especiales características y usos finales este tipo de biomasa exige una clasificación distinta de las anteriores.

En España, los recursos potenciales de biomasa calculados en el Plan de Energías Renovables (PER) se sitúan en torno a los 19.000 ktep, de los cuales, más de 13.000 ktep corresponden a biomasa residual y casi 6.000 ktep a cultivos energéticos. En el cómputo global del consumo, además del sector doméstico (vinculado a sistemas de calefacción y a la generación de agua caliente sanitaria), destacan las industrias de pasta y papel; las de madera, muebles y corcho; y las de alimentación, bebidas y tabaco, que suman el 90% del total.

Igualmente, tanto en aplicaciones eléctricas como térmicas los recursos más utilizados son los residuos procedentes de industrias forestales y agrícolas. El escaso aprovechamiento de los residuos agrícolas y de los cultivos energéticos ha motivado los malos resultados de la biomasa en general.

Andalucía, Galicia y Castilla y León son las Comunidades Autónomas que registran un mayor consumo debido principalmente a la presencia en ellas de empresas que utilizan grandes cantidades de biomasa (por ejemplo, del sector de la celulosa), a la existencia de un sector forestal desarrollado y la diseminación de la población que facilita el uso de la biomasa doméstica.

Debido al escaso desarrollo en el aprovechamiento energético de los residuos y la necesidad de ampliar los estudios en este campo, en la presente *Memoria* se estudia la posibilidad de emplear como fuente de energía un tipo de biomasa residual húmeda, como son los residuos orgánicos industriales de origen agroalimentario. En concreto, las destilerías de alcohol vínico proporcionan grandes volúmenes de efluentes con elevada concentración de materia orgánica biodegradable, las vinazas, cuyo tratamiento constituye uno de los objetivos del presente trabajo de investigación en el que se pretende obtener un doble beneficio, la eliminación del residuo y su aprovechamiento energético.

2. 4. 2. 1. 2. SISTEMAS DE APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA

Existen diversos tipos de procesos para el aprovechamiento energético de la biomasa, los cuales se clasifican en biológicos o termoquímicos.

➤ **Procesos biológicos:** en este tipo de procesos los residuos son transformados mediante la actividad de microorganismos. Se diferencian dos vías principales:

- La digestión anaerobia es un proceso que se utiliza para residuos biodegradables a fin de reducir la carga contaminante que tengan. Consiste en que determinadas bacterias, en ausencia de oxígeno,

degraden la materia orgánica. Como resultado se obtiene, por un lado, un gas (biogás) y, por otro lado, una parte sólida que concentra los minerales y los productos de difícil degradación que en ocasiones se denominan “fangos”. El biogás contiene una elevada proporción de metano (entre un 50% y un 70%) y puede ser utilizado como combustible.

- La *fermentación* se utiliza principalmente para las plantas de cultivos azucareros o especies vegetales oleaginosas (girasol, colza, cacahuete, etc.) para obtener biocarburantes, los cuales pueden ser empleados directamente o como aditivo en los motores. Según las previsiones de la Comisión Europea, se estima que en el año 2010 los biocarburantes podrían conseguir una participación del 3% en el consumo de energía del sector del transporte europeo. Este proceso no suele emplearse para producir biocombustibles a partir de residuos.

➤ **Procesos termoquímicos:** son aquellos que transforman la biomasa, en determinadas condiciones de presión y temperatura, para obtener una serie de productos, los cuales variarán en función del tipo de técnica aplicada. Atendiendo a la cantidad de oxígeno que interviene en la transformación, se clasifican en:

- *Combustión:* La combustión directa de la biomasa residual seca (coloquialmente se diría “quemar la biomasa”) es el sistema más elemental y más antiguo de recuperación energética de la biomasa. Consiste en un tratamiento a una temperatura entre 150 y 800°C en el que la cantidad de oxígeno es algo superior a la teóricamente necesaria para producir la combustión completa de la biomasa. Los residuos se oxidan completamente y se obtienen gases, que es la parte que se aprovecha como energía térmica, mecánica o eléctrica empleando equipos tales como estufas, hornos, calderas o turbinas de vapor, respectivamente. Puesto que la eficacia energética obtenida es baja (10-30%) y se producen emisiones de contaminantes a causa de los subproductos obtenidos durante el proceso, la combustión es una

técnica sencilla y eficaz pero desde un punto de vista mediambiental no es apropiada para la producción de energía.

- Pirólisis: Tratamiento entre 350 y 550°C a 10-50 bar, en ausencia de oxígeno para convertir la biomasa en una mezcla que es en parte sólida (principalmente carbón), en parte líquida y parte gaseosa. Su proporción depende de las condiciones del proceso y de las características del material a pirolizar, muy en especial del contenido de humedad siendo necesario un secado previo. Los líquidos y los gases generados son hidrocarburos y compuestos alifáticos. Estos productos pueden ser utilizados como combustibles y materia prima de otros procesos.

Aunque la mayoría de los procesos de pirólisis están diseñados para la producción de bio-combustibles líquidos, el uso de altas temperaturas, altas velocidades de calentamiento y grandes tiempos de residencia de la fase volátil pueden favorecer los productos gaseosos especialmente la producción de hidrógeno (Ni y col. 2006).

- Licuefacción: Se trata de un proceso a presiones de 50-200 bar y temperatura moderada (250-450°C) en ausencia de aire produciendo combustibles líquidos. A diferencia de la pirólisis, los compuestos iniciales de la alimentación se descomponen en fragmentos de pequeñas moléculas en presencia de un catalizador. A su vez, estos fragmentos, los cuales son inestables y reactivos, se repolimerizan en combustibles líquidos. La ventaja de la licuefacción es que el bio-combustible producido no es miscible con el agua y tiene un menor contenido en oxígeno y por lo tanto un mayor contenido energético que los combustibles derivados de la pirólisis. Sin embargo, la licuefacción presenta una escasa producción de hidrógeno.
- Gasificación: Tratamiento muy parecido a la pirólisis, pero en el cual se realiza una transformación parcial de la biomasa (generalmente sólida) en un gas combustible (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ,...) mediante una combustión incompleta que se desarrolla a temperaturas superiores a

los 700°C. Para realizar el proceso de gasificación se añade una cantidad de oxígeno muy inferior a la teóricamente necesaria para producir la combustión completa de la biomasa, con lo cual se reduce significativamente la obtención de sólidos respecto al proceso de pirólisis (el cual se lleva a cabo en ausencia total de oxígeno). Además, la gasificación está enfocada en la producción de productos gaseosos, mientras que la pirólisis se centra en producir bio-combustibles líquidos. Dentro de las posibles variantes de la gasificación cabe destacar la *Gasificación Hidrotérmica*, aquella que ocurre en medio acuoso a alta presión y temperatura dentro del rango aproximado de 20-280 bar y 300-650°C, respectivamente. Este proceso presenta una serie de ventajas frente al proceso de gasificación convencional, puesto que permite tratar biomasa con un alto contenido en humedad sin necesidad de un secado previo y se obtienen altas eficacias de gasificación debido a una menor producción de carbonilla y alquitranes (Yanik y col., 2008). En la presente Tesis Doctoral se emplea el proceso de gasificación hidrotérmica, por lo que se describirá en más detalle en el apartado 2. 4. 3. 2. de *Antecedentes Bibliográficos*.

Tanto la pirólisis como la gasificación son procesos viables desde un punto de vista económico y en los últimos años están recibiendo mucha atención en la producción de hidrógeno.

La elección entre un proceso u otro depende de las características de los recursos, de la cuantía de residuo disponible y del tipo de demanda energética requerida.

En general, los sistemas comerciales existentes en el mercado para utilizar la biomasa residual seca se pueden clasificar en función de que estén basados en la combustión del recurso o en su gasificación. Por otro lado, los que aprovechan el contenido energético de la biomasa residual húmeda están basados en su digestión anaerobia y, por último, existen tecnologías que posibilitan la obtención de biocarburantes.

La biomasa tiene escasa capacidad de producción de energía térmica, pero presenta una gran disponibilidad y es renovable, lo que hace que sea una opción muy atractiva para la creciente demanda energética. La opción de obtener la energía proveniente de la biomasa en lugar de los combustibles fósiles evita el incremento del CO₂ en la atmósfera (Hashaikah y col., 2005) y puede ayudar a satisfacer las reducciones exigidas en las emisiones de dicho gas según el Protocolo de Kyoto. Por todo ello, cada vez son mayores los esfuerzos por encontrar procesos más eficaces para el aprovechamiento energético de la biomasa.

2. 4. 3. PROCESO DE GASIFICACIÓN

2. 4. 3. 1. MÉTODO DE GASIFICACIÓN CONVENCIONAL

Cuando se desea generar energía térmica y/o eléctrica a partir de biomasa, ésta se puede introducir en equipos en los que a alta temperatura y en condiciones de defecto de oxígeno se produce un gas combustible que puede emplearse de forma similar a como se utilizan el gas natural u otros combustibles gaseosos tradicionales. El proceso de gasificación es altamente endotérmico y se desarrolla en condiciones de temperatura más elevadas que la pirólisis con el fin de optimizar la producción de gas. La biomasa se transforma en una corriente de gas combustible que es una mezcla de hidrógeno, metano y monóxido de carbono junto con dióxido de carbono y nitrógeno. La composición de la fase gaseosa obtenida varía en función del tipo de biomasa, la cantidad de oxidante y la temperatura.

La corriente gaseosa de gasificación, además de H₂, CH₄, CO, CO₂ y N₂, puede contener pequeñas cantidades de H₂S y HCl. Asimismo arrastra cenizas y gotas de aceite que se separan por diferentes sistemas, aunque lo más frecuente es el empleo de una torre de lavado de agua y un precipitador electrostático.

Convencionalmente la tecnología más empleada para la conversión de la biomasa en electricidad ha sido la combustión directa seguida por un ciclo de vapor, es decir, realizar una incineración, sin poder con ello obtener una

producción de hidrógeno. A su vez, si se compara la composición del gas formado durante la pirólisis y la gasificación, se puede comprobar como en la gasificación se observa la producción de un mayor volumen de gas.

Por ello, la gasificación de la biomasa es una de las alternativas más prometedoras debido a que produce un gas que puede emplearse en turbinas de gas para producir electricidad. En este caso se obtienen mayores eficiencias energéticas (hasta el 50%), siendo las eficiencias máximas obtenidas en las centrales clásicas de ciclo agua/vapor del 40%. Por lo que la producción de un gas combustible, facilitado por la alta reactividad de la biomasa, es muy adecuada para el aprovechamiento de ésta como fuente de energía.

La gasificación convencional es una tecnología que presenta varias etapas: pretratamiento de la alimentación, gasificación y limpieza de gases.

El pretratamiento de la alimentación incluye la reducción de tamaño de partícula hasta un valor apropiado y el proceso de secado para eliminar la humedad que pueda contener la biomasa inicialmente. La mayor parte de las gasificaciones convencionales requieren un material de tamaño de partícula homogéneo, a fin de que pueda garantizarse la constancia de la gasificación, y que no presenten un espectro de densidad amplio para evitar segregaciones que puedan ser motivo de acumulación de sólidos o de arrastres excesivos. A su vez, interesa que la humedad sea mínima.

El tipo de reactor debe ser diferente en función de las características del material a gasificar. Los gasificadores habituales son de lecho fijo y a su vez pueden ser de flujo de gas ascendente o descendente. También se han desarrollado gasificadores de lecho fluidizado con ciertas ventajas respecto a los anteriores, ya que presentan mayores velocidades de reacción y eficiencias de conversión superiores siendo uno de los sistemas más favorables desde el punto de vista de obtener un menor contenido de alquitranes (Kumar y col., 2009).

El medio de gasificación puede ser aire, oxígeno o mezclas de vapor y oxígeno (o aire). La posibilidad de introducir directamente oxígeno en el

gasificador en lugar de aire hace disminuir sensiblemente la cantidad de N₂ en el gas resultante, mejorando su poder calorífico. Al producto obtenido de esta forma se le suele llamar *gas de síntesis* (compuesto mayoritariamente por CO y H₂). El empleo de un tipo de medio de gasificación u otro vendrá determinado por razones económicas. Este medio de gasificación permite disminuir la principal desventaja que presenta este proceso, es decir, la necesidad de usar temperaturas tan altas siendo el coste operacional elevado debido a la necesidad de un calentamiento indirecto. La oxidación parcial de los residuos de biomasa podría suplir parte de la energía necesaria para el proceso. (Franco y col., 2003).

A pesar de las ventajas y del interés que hace tiempo despierta la gasificación, en España apenas existen instalaciones de gasificación de biomasa a escala industrial en funcionamiento de las que se tengan noticias, si bien la confidencialidad con la que se desarrollan estos proyectos podría hacer que existiesen otras instalaciones en desarrollo.

Dentro de los avances que se han producido en la gasificación de biomasa en España, se pueden distinguir, por un lado, las iniciativas empresariales y por otro una considerable actividad de investigación y desarrollo, tanto desde institutos o centros públicos de investigación como desde universidades. Se puede destacar la empresa “Energía Natural de Mora” que tiene en operación una planta de gasificación de cáscara de almendra para producción de electricidad, situada en Mora de Ebro. Esta planta, basada en la tecnología de lecho fluidizado, se encuentra en funcionamiento desde 1997 con una potencia eléctrica instalada de 500 kWe.

El proceso de gasificación convencional tiene la ventaja de aprovechar los residuos, además de ofrecer gran flexibilidad tanto en la alimentación como en los productos finales. No obstante, este proceso, el cual normalmente usa vapor a alta temperatura (>700°C) bajo presión atmosférica, presenta limitaciones en cuanto a la producción de gases debido a la formación de cenizas y alquitrán. Por ello, se investigan variaciones en el tipo de biomasa, en las condiciones de operación, en el tipo de gasificador y en el empleo de catalizadores con el fin de optimizar la producción de hidrógeno mediante el proceso de gasificación convencional (Ni y col., 2006).

A su vez, hay que tener en cuenta que una gran parte de los residuos de biomasa es biomasa húmeda con un contenido en humedad mayor del 95%, lo que causa altos costes derivados del proceso previo de secado térmico antes de ser tratada mediante el proceso de gasificación convencional (Guo y col., 2007). En estos casos resulta más ventajosas aquellas configuraciones de plantas de tratamiento que incluyen las turbinas de gas para realizar dicho secado (Carapellucci, 2002).

Como alternativa, el uso del agua en condiciones supercríticas en lugar de vapor a presión atmosférica, puede ser ventajoso para la conversión de la biomasa en hidrógeno. Un estudio realizado en Japón (Matsumura, 2002a) afirma que la gasificación en agua supercrítica resulta más ventajosa que la biometanación desde el punto de vista energético, medioambiental y económico. A continuación se detallan las características y fundamentos del proceso de gasificación en condiciones de agua supercrítica.

2. 4. 3. 2. GASIFICACIÓN HIDROTÉRMICA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

2. 4. 3. 2. 1. FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO GASC

La Gasificación en Agua SuperCrítica (GASC) se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua. En estas condiciones, la GASC es una prometedora tecnología para la gasificación de la biomasa con un alto contenido en humedad, la cual no es adecuada para ser tratada mediante los métodos convencionales de gasificación térmica. Como se ha comentado en el apartado anterior, una gran proporción de la biomasa residual es biomasa húmeda con un contenido superior al 95% de agua. En estos casos, el proceso GASC presenta grandes expectativas gracias a las propiedades del agua supercrítica, la cual, no sólo actúa como disolvente de los materiales orgánicos sino también como reactivo, por lo cual no se requiere un proceso previo de secado siendo, precisamente el agua, en condiciones

supercríticas, el medio de reacción. Por lo tanto, los compuestos orgánicos, lodos de las aguas residuales, residuos agrícolas y residuos del procesamiento de alimentos, se presentan como las mejores alimentaciones para el proceso GASC. La tecnología GASC presenta una serie de ventajas frente a procesos convencionales de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos:

- Necesidad de temperaturas inferiores.
- Gran poder disolvente del agua supercrítica para los compuestos orgánicos.
- Las reacciones de polimerización que generan alquitranes están inhibidas.
- Alta eficacia térmica.
- Producción de un gas rico en hidrógeno con bajo contenido de CO.
- El CO₂ puede ser fácilmente separado a alta presión por su alta solubilidad en agua.

Debido a las grandes expectativas que teóricamente ofrece el proceso GASC como posible vía de aprovechamiento energético de residuos, en la última década, se han incrementado los grupos de investigación que estudian esta nueva modalidad de gasificación, aportando trabajos sobre diferentes sustratos, desde compuestos modelo hasta residuos reales. En los apartados 1. 2. 5. 4. y 1. 2. 5. 5. de esta sección se resumen los trabajos más significativos hasta la actualidad. Sin embargo, aún existe poca información disponible sobre los mecanismos de reacción.

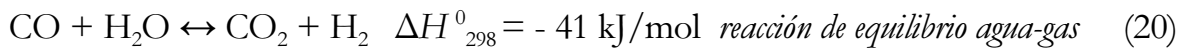
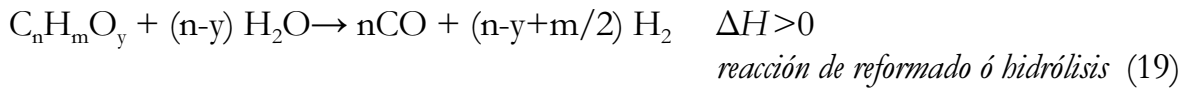
2. 4. 3. 2. 2. MECANISMOS DE REACCIÓN DEL PROCESO GASC

En la GASC de la biomasa, la composición y producción de los gases y otros productos formados dependen de las condiciones de gasificación y de la composición de la biomasa (Yanik y col., 2007).

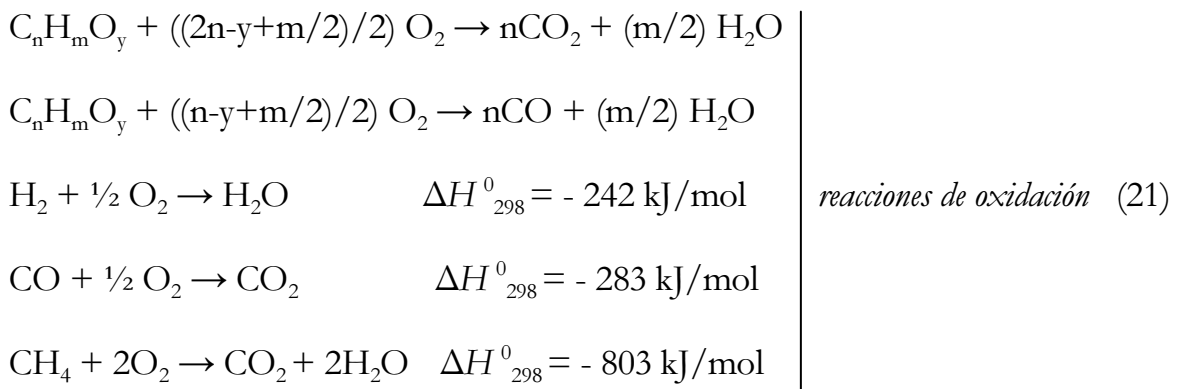
Los mecanismos químicos que inducen la gasificación en agua supercrítica de la biomasa son muy complejos y no son fácilmente resumibles. Es posible decir que la composición del gas obtenido en dicho proceso es el resultado de la combinación de una serie de reacciones complejas y competitivas, las cuales

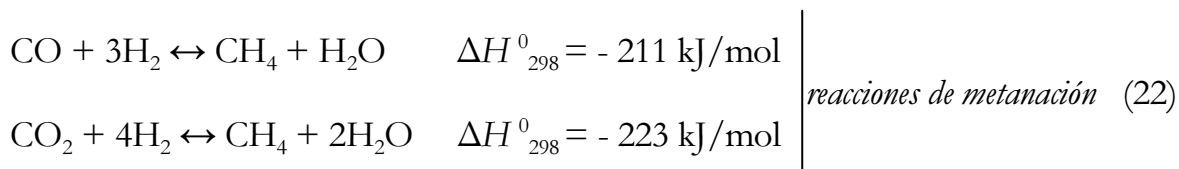
sucedan con distintos grados en función de las condiciones de operación, y entre ellas se pueden destacar: la hidrólisis o reformado de vapor (1), la reacción agua-gas (2), la oxidación (3), la metanación (4), etc. Hay que tener en cuenta que la reacción agua-gas es un equilibrio, lo cual limitará el rendimiento del proceso, por ello se deben de obtener las condiciones más óptimas para promover dicha reacción. Esta optimización aumentará la producción de hidrógeno disminuyendo el CO producido. De esta forma se aumenta considerablemente la eficiencia de gasificación.

Entre todas las reacciones implicadas cabe destacar el reformado de vapor y la reacción agua-gas por su importancia en la determinación del grado de gasificación y composición de los productos gaseosos obtenidos (Yu y col., 1993; Holgate y col., 1995).



Otras reacciones que se producen en mayor o menor medida según las condiciones son las reacciones de oxidación y de metanación; en las reacciones de oxidación se consumen la mayor parte del oxígeno alimentado al sistema. Son reacciones exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir las reacciones de gasificación.





2. 4. 3. 2. 3. GASC DE COMPUESTOS MODELO

La biomasa polimérica está compuesta típicamente por celulosa, hemicelulosa, lignina y otros, por lo que muchos de los estudios se han aplicado a estos compuestos. Sasaki y col. (1998) obtuvieron la conversión completa de celulosa en glucosa y sus oligómeros a temperaturas superiores a 400°C. Por otro lado, según estudios realizados por Kabyemela y col. (1997), el índice de descomposición de la glucosa se ve inhibido al aumentar la presión desde 30 MPa hasta 40 MPa.

La glucosa es un intermedio que se forma durante el proceso GASC de la biomasa, pues ésta se disuelve en agua supercrítica descomponiéndose en sus unidades elementales. Por lo tanto, la gasificación de la glucosa en agua supercrítica se puede considerar un buen modelo para la gasificación de biomazas celulósicas más complejas. Aunque no contemplaría la primera etapa de disolución/descomposición, los resultados obtenidos al estudiar éste compuesto modelo representa bien el rendimiento máximo. Estudios realizados por Amin y col. (1975) a temperaturas inferiores a la temperatura crítica del agua (374°C) muestran la formación de productos líquidos orgánicos y sólidos orgánicos (carbonilla) mediante reacciones de hidrólisis con pequeña formación de gases. A temperaturas y presiones superiores a 374°C y 221 bar, la gasificación de la glucosa aumenta significativamente (más del 20%), mientras que la formación de carbonilla se disminuye considerablemente. La fase gaseosa obtenida consiste principalmente de dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono, con pequeñas cantidades de metano y gases con 2 átomos de carbono (etano, etileno,...). Estos resultados demuestran que son necesarias altas temperaturas para lograr la gasificación completa de la glucosa en agua supercrítica. Holgate y col. (1995)

consiguieron una gasificación completa a 600°C y 245 bar al tratar la glucosa con una baja concentración ($1,0 \times 10^{-3}M$), entendiéndose por gasificación completa la descomposición total de la glucosa obteniéndose la mayor producción de hidrógeno y dióxido de carbono (12 y 6 moles/moles de glucosa inicial, respectivamente) junto con pequeñas cantidades de metano, etano y etileno.

La composición de la fase líquida obtenida a través de la gasificación de la biomasa contiene un elevado número de compuestos. De acuerdo con el mecanismo de descomposición de la celulosa en agua supercrítica propuesto por Kruse y col. (2003), la celulosa es hidrolizada a unidades de azúcares (por ejemplo, glucosa y fructosa), descomponiéndose posteriormente en ácidos y alcoholes de 1-3 carbonos. Parte de la glucosa pasa a furfurales, los cuales se condensan a fenoles o se deshidratan hacia ácidos. Todos estos compuestos son muy reactivos y se pueden producir fácilmente roturas de enlaces dando lugar a gases (Figura 29).

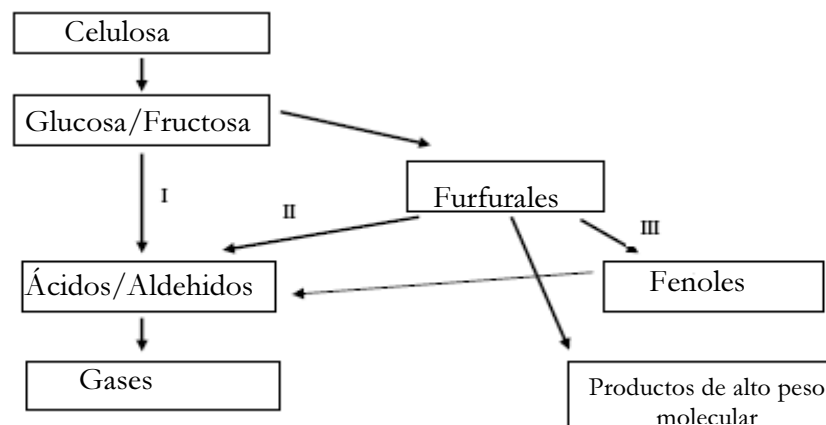


Figura 29. Representación de la descomposición de celulosa en agua supercrítica (Kruse y col., 2003).

En otro estudio, Demirbas (2002) describe el proceso de gasificación a través de un primer paso en el que se produce la descomposición térmica de la biomasa con la producción de materia volátil y carbonilla; se continúa con reacciones secundarias que afectan a los productos volátiles y finalmente, las

reacciones de gasificación de los residuos carbonosos que quedan como vapor y dióxido de carbono.

En 1993, Yu y col. realizaron uno de los primeros estudios sobre la tecnología GASC con el propósito de producir hidrógeno a partir de la biomasa húmeda. Se llevó a cabo la gasificación de la glucosa en un amplio rango de concentraciones en agua supercrítica y mostraron como la glucosa en concentración 0,1M se convertía completamente en un gas rico en hidrógeno. En concentraciones superiores, la glucosa experimentaba una gasificación incompleta a 600°C, 34,5 MPa y un tiempo de residencia de 34 s, obteniéndose un descenso en la producción de hidrógeno tres veces menor al aumentar la concentración inicial.

La gasificación de la glucosa no parece depender significativamente de la presión en el rango de 25 a 35 MPa; en general, al aumentar la presión desciende la producción relativa de hidrógeno y aumenta la de metano. Con respecto a la concentración de la alimentación, se observa cómo al aumentar la concentración de glucosa disminuye la producción de hidrógeno aumentando la de metano, no existiendo diferencias significativas en cuanto al tiempo de reacción (Kruse y col., 2000b).

Lee y col. (2002b) estudian la gasificación de la glucosa en concentración 0,6 M empleando un reactor de flujo tubular en un rango de temperatura entre 480 y 750°C y una presión constante de 28 MPa variando el tiempo de residencia en el rango 10-50 s. Se obtiene una cinética de pseudo-primer orden tanto para la conversión de glucosa como para la eliminación de DQO (Demanda Química de Oxígeno).

En 2005, Williams y Onwudili presentan la gasificación de glucosa analizando el efecto de la temperatura, cantidad de oxidante, tiempo de reacción y cantidad de glucosa. Se obtiene un descenso en la producción de carbonilla al aumentar la cantidad de oxidante presentando la máxima producción de hidrógeno con el 4,5 % en peso de peróxido de hidrógeno, representando esa producción el 19 % de conversión a 330°C y aumentando al 34 % de conversión a 380°C. La

producción total de gas no parece tener una gran influencia con el aumento del tiempo de residencia.

García y col. (1997), estudiaron la gasificación en agua supercrítica de biomasa con almidón y residuos de batata en solución, obteniéndose la gasificación completa a temperaturas de 700°C. Con todo, el uso de las altas temperaturas necesarias para la gasificación completa de la biomasa implica un alto coste de inversión inicial, y también mucha pérdida de calor que puede disminuir la eficiencia energética del sistema. Por ello, muchos estudios se han centrado en conseguir que la gasificación de la biomasa ocurra en condiciones de temperaturas más bajas (Matsumura, 2002b).

En el estudio llevado a cabo por Gadhe y col. (2005) se realiza el reformado del metanol en agua supercrítica a 276 bar y 700°C para producir hidrógeno. Para ello emplean un reactor tubular construido con aleación de acero Inconel 600. Los resultados experimentales y los cálculos en el equilibrio muestran que las altas presiones favorecen la metanación del CO y CO₂ causando una pérdida significativa de H₂. Por lo tanto, es importante reducir la metanación para minimizar esa pérdida. En este caso, se desarrollaron tres estrategias satisfactorias para eliminar el metano: a) disminuir el tiempo de residencia, aumentando el caudal o disminuyendo la longitud del reactor, b) adicionar pequeñas cantidades de K₂CO₃ o KOH en la alimentación, c) utilizar la superficie activa catalítica de un reactor hecho de aleación Ni-Cu en vez de Inconel 600 (aleación de Ni-Cr-Fe), puesto que el níquel y el hierro son fuertes catalizadores de la metanación, mientras que el cobre no presenta dicho efecto.

En la tabla 12 se muestra un resumen de los diversos estudios realizados hasta el momento empleando compuestos modelo en el proceso de gasificación para obtener una producción de hidrógeno como gas combustible.

Compuesto modelo	Autores
Glucosa	Minowa y col. (1998a); Kabyemela y col. (1999); Schmieder y col. (2000); Lee y col. (2002); Watanabe y col. (2002); Matsumura y col. (2006); Williams y col. (2005); Yu y col. (1993); Xu y col. (1996); Cortright y col. (2002); Hashaikh y col. (2005); Lu y col. (2006); Williams y Onwudili (2006); Hashaikh y col. (2006); Osada y col. (2006); Guo y col. (2007); Byrd y col. (2007); Fang y col. (2008)
Celulosa	Minowa y col. (1998a); Sasaki y col. (1998); Schmieder y col. (2000); Yoshida y col. (2001); Minowa y col. (1995); Minowa y col. (1998b); Yoshida y col. (2004); Fang y col. (2004b); Watanabe y col. (2002); Osada y col. (2004); Hashaikh y col. (2005); Izumizaki y col. (2005); Lu y col. (2006); Williams y Onwudili (2006); Osada y col. (2006a); Hashaikh y col. (2007); Fang y col. (2008)
Lignina	Saisu y col. (2003); Watanabe y col. (2003); Yoshida y col. (2004); Yoshida y col. (2001); Osada y col. (2004); Izumizaki y col. (2005); Osada y col. (2006a); Osada y col. (2006b); Hashaikh y col. (2007)
Almidón	Antal y col. (2000); D'Jesus y col. (2005); Williams y Onwudili (2006)
Fructosa	Kabyemela y col. (1999)
Xilano	Yoshida y col. (2001)
Cresoles	Elliot y col. (1993); Elliot y col. (1994); Wei y col. (2006)
Fenol	Elliot y col. (1993); Elliot y col. (1994); DiLeo y col. (2007); DiLeo y col. (2008)

Tabla 12. Resumen de los principales compuestos modelos estudiados por diferentes autores.

2. 4. 3. 2. 4. GASC DE RESIDUOS REALES DE BIOMASA

En la bibliografía podemos encontrar información de los mecanismos de reacción para compuestos modelo como glucosa, celulosa y lignina en agua supercrítica. Sin embargo, existen muy pocos estudios enfocados en la investigación de producción de hidrógeno a partir de residuos reales de biomasa mediante GASC.

Schmieder y col. (2000) llevaron a cabo experimentos en dos reactores de flujo tubular y dos reactores discontinuos empleando carbohidratos, compuestos aromáticos y glicina como compuesto modelo de las proteínas, y a su vez, estudian

el comportamiento de biomasa real (paja, madera y lodos de aguas residuales). Se presentan los resultados obtenidos a diferentes tiempos de residencia (30, 60 y 120 s), temperaturas (400-600°C) y presiones (210-450 bar). Estos estudios muestran cómo en presencia de KOH o K_2CO_3 a 250 bar y temperaturas mayores de 550-600°C todas las alimentaciones estudiadas son completamente gasificadas a un producto rico en hidrógeno y presentando el CO_2 como principal producto carbonado. A su vez, en los casos en que tenemos menores concentraciones ($\leq 0,2$ M) se necesita tiempos de residencia en torno a los 30 s y a concentraciones mayores ($\geq 0,6$ M) y una concentración de catalizador constante, aparece formación de carbonilla y alquitranes. Los mejores resultados obtenidos se producen en los casos en que se adiciona al sistema los catalizadores alcalinos, puesto que producen un descenso en la formación de CO y un aumento del CO_2 e hidrógeno en el producto gaseoso formado, llegando a porcentajes mayores del 60% de H_2 en alguno de los casos.

Yoshida y col. (2004) estudian mezclas de madera y lignina, las cuales son gasificadas con un catalizador de níquel a 400°C y 250 bar. En este caso la eficacia de gasificación es baja, pero se puede aumentar con la adición del catalizador de níquel al medio.

En 2007, Yan y col. estudian el efecto de la presión (20-36 MPa), temperatura (450-600°C), tiempo de residencia (20-60 s) y concentración de KOH en el proceso de gasificación en agua supercrítica de vertidos industriales contaminados con el alcohol polivinilo (PVA), provenientes de las industrias textiles. Los resultados obtenidos muestran un aumento en la eficacia de gasificación a los mayores valores de temperatura y tiempo de residencia estudiados. En cuanto a la presión, no se observa una influencia significativa en la eficacia del proceso. Al aumentar la concentración de KOH hasta 100 mg/l, la fracción molar del CO desciende a cero.

Lu y col. (2007) presentan un modelado termodinámico de la gasificación de serrín en condiciones supercríticas analizando la influencia de las principales variables de operación. La producción de equilibrio de hidrógeno y dióxido de carbono aumenta con la temperatura en un rango entre 400-800°C mientras que la

producción de metano desciende claramente. El monóxido de carbono se produce en pequeñas cantidades aumentando hasta una temperatura de 550°C y a partir de esta temperatura comienza a disminuir. La producción de hidrógeno aumenta lentamente a elevadas temperaturas y llega a ser prácticamente constante a partir de 660°C aproximadamente. En cuanto al efecto de la concentración de biomasa a 600°C y 250 bar, la producción de hidrógeno disminuye al aumentar la concentración. A su vez, la producción de equilibrio de hidrógeno y metano disminuye al aumentar la adición de oxidante a una misma temperatura y presión.

Hay que tener en cuenta que la biomasa, al tener una composición más compleja que los compuestos modelo, se pueden producir interacciones entre sus componentes, lo cual podría dar lugar a eficacias mayores o menores de las esperadas en su gasificación, con respecto a sus componentes por separado (Yoshida y col., 2004). Luego es necesario continuar investigando para entender mejor el efecto de la gasificación y los mecanismos a través de los cuales se produce la conversión de la biomasa en gases combustibles.

La planta piloto VERENA en Alemania, es la mayor instalación de GASC que existe hasta el momento. Presenta una capacidad de 100 kg/h siendo las condiciones máximas de operación de 700°C y 350 bar. Boukis y col. (2005) estudiaron en dicha planta la GASC del ácido piroleñoso, un subproducto en la producción de carbón vegetal, cuya composición es fundamentalmente ácido acético y metanol. El índice de gasificación para el carbono resultó del 97%.

En un estudio reciente, Gasafi y col. (2008) han realizado un estudio económico del proceso de gasificación en agua supercrítica de lodos de depuradora en la misma planta piloto mencionada anteriormente. El coste anual de este proceso es analizado empleando el método basado en la necesidad de ingreso anual (*method of the total annual revenue requirement (TRR)*), que equivale a la cantidad de dinero que se debe obtener con la venta de uno o varios productos en un año dado para cubrir los costes de construcción y operación en ese año y asegurar una operación económicamente eficiente. Estos costes incluyen los pagos realizados, los costes relacionados con el consumo tanto energético como de combustible y los costes relacionados con operación (costes de operación y mantenimiento).

Mediante este estudio es posible identificar el rango en el cual el coste de producción del hidrógeno mediante este proceso es competitivo frente a otros procesos de producción de hidrógeno como pueden ser la electrolisis o el reformado de gas natural. A su vez, realizaron un análisis de sensibilidad a partir del cual se establecen los costes de los diferentes equipos y los ingresos potenciales obtenidos a partir del tratamiento de lodos como los parámetros que presentan más influencia en el coste de producción del hidrógeno.

2. 4. 3. 2. 5. EMPLEO DE CATALIZADORES EN EL PROCESO DE GASC

En todos los procesos de gasificación se observa la aparición de cenizas y alquitranes. Las cenizas proceden de una conversión incompleta de la biomasa, las cuales están constituidas principalmente por silicio, calcio, magnesio, potasio, sodio, zinc y cadmio, mientras que los alquitranes se forman por pirólisis de las moléculas orgánicas.

Como consecuencia de la sedimentación de estas cenizas y alquitranes, normalmente se produce la obstrucción de los reactores continuos después de varias horas de funcionamiento, además de producir una limitación en la cantidad de hidrógeno formado durante la hidrólisis. Sin embargo, este problema es usualmente menor en gasificación en agua supercrítica que en procesos a menor presión, debido principalmente a la gran cantidad de moléculas de agua y las propiedades de transporte específico del agua supercrítica. Pero a pesar de producirse una menor cantidad de cenizas y alquitranes, este inconveniente debe ser considerado debido a que en la GASC se suelen emplear reactores y tuberías de menor volumen. Como ejemplo, en el proceso de gasificación llevado a cabo a presión atmosférica se observa como en el efluente obtenido, las cenizas y alquitranes presentes corresponden el 10-20% y 4% de masa, respectivamente (Delgado y col., 1997). Sin embargo, experimentos llevados a cabo en condiciones supercríticas produjeron solamente un pequeño porcentaje de compuestos residuales (Antal y col., 2000).

El empleo de catalizadores en el proceso de gasificación supercrítica tiene la ventaja de ayudar tanto a la conversión producida como a los problemas de obstrucción causados por la presencia de cenizas y alquitranes. Esta es la razón por la cual ha sido considerada por diversos autores.

El níquel reducido, ha sido uno de los primeros catalizadores que se ha empleado, del cual se conoce bastante bien su efecto. Estudios llevados a cabo para poder analizar cómo afecta a los mecanismos químicos de descomposición de la celulosa la adición de un catalizador de níquel reducido o una sal alcalina, como es el carbonato sódico en condiciones subcríticas (Minowa y col., 1998a), mostraron cómo el carbonato sódico se puede emplear como co-catalizador, disminuyendo la temperatura de descomposición de la celulosa y previniendo la formación de cenizas y alquitrán. No obstante, si se formaban cantidades significativas de hidrógeno, el gas formado estaba también compuesto de gran cantidad de metano. Realmente, el níquel reducido no sólo aumenta la cantidad de hidrógeno sino también la cantidad de metano, el cual parece aumentar preferentemente. Además, el níquel así como otros catalizadores metálicos, como por ejemplo, el rutenio, son en general poco adecuados en dicho proceso por su toxicidad. Esta es la razón por la que los investigadores se han centrado en otra clase de catalizadores, como pueden ser las sales alcalinas o el carbón.

A pesar de que algunos autores no consideran el carbón como un buen catalizador, éste puede ser interesante ya que es muy estable en agua supercrítica, especialmente cuando el hidrógeno está presente (Matsumura y col., 1997).

Numerosos investigadores, como por ejemplo, Schmieder y col. (2000) o Kruse y col. (2000b) han estudiado el efecto de catalizadores alcalinos en la gasificación de algunos compuestos orgánicos como la glicerina, la glucosa, el catecol ó pirocatecol en agua supercrítica. Con el empleo de estos catalizadores, principalmente KOH y LiOH, se observa una disminución drástica de la cantidad de monóxido de carbono en la fase gaseosa mientras que el hidrógeno y dióxido de carbono aparecen en grandes cantidades.

Sutton y col. (2001) han realizado una extensa revisión literaria de los tres grupos principales de catalizadores (dolomitas, metales alcalinos y níquel), los cuales son evaluados para la eliminación de hidrocarburos. Las dolomitas son catalizadores adecuados para eliminar los hidrocarburos que se producen en la gasificación de la biomasa ya que aumentan la proporción de gas producido y con relaciones adecuadas de alimentación de biomasa y oxidante, se puede conseguir casi el 100% de eliminación de alquitranes. Este tipo de catalizadores pueden desactivarse por deposición de carbono; no obstante, las dolomitas son baratas y fácilmente reemplazables.

Los catalizadores alcalinos reducen significativamente el contenido en alquitranes, además de reducir también el contenido en metano del producto gaseoso producido. Se observa cómo al añadirlo directamente se aumenta el índice de gasificación, es decir, aumenta la producción de hidrógeno reduciendo el CO. No obstante, la recuperación del catalizador es difícil y costosa. Aunque inherentemente en muchos tipos de biomasa se presentan altas concentraciones de metales alcalinos, dichas sustancias alcalinas pueden reducir la fracción de CO en el producto gaseoso obtenido en la gasificación de la glucosa (Hao y col., 2003).

En la tabla 6 se presenta una recopilación de los distintos estudios llevados a cabo hasta el momento empleando diversos tipos de catalizadores en el proceso de gasificación de compuestos modelos y biomasa real.

Aunque la cantidad de cenizas y alquitranes disminuyen cuando se utilizan esas soluciones alcalinas, los reactores continuos todavía se obstruyen cuando permanecen largos períodos de tiempo en marcha a causa de la acumulación de sustancias residuales. Ante dicho problema, algunos autores proponen un novedoso proceso de gasificación de biomasa usando un reactor de lecho fluidizado de agua supercrítica (Matsumura y Minowa, 2004). El reactor de lecho fluidizado ha sido ampliamente utilizado en el proceso de gasificación convencional de la biomasa, no existiendo este tipo de reactores para trabajar en condiciones supercríticas, debido a las severas condiciones de operación. Sí que existen estudios sobre dicho tipo de reactores empleando el CO₂ supercrítico, por lo tanto en base a estos trabajos y a las ideas presentadas por Matsumura y

Minowa, Lu y col. (2008) han desarrollado un sistema de lecho fluidizado de agua supercrítica obteniendo resultados satisfactorios al gasificar glucosa, como compuesto modelo y mazorca de maíz, como biomasa real. En este caso, a 873 K y 25 MPa y un 10 % en peso de biomasa real se obtiene una fase gaseosa compuesta por 37 % H₂, 2-3% CO, 8% CH₄, 48% CO₂ y menos del 2% de C₂H₄ y C₂H₆. El lecho fluidizado consiste en partículas de SiO₂.

Catalizador	Autores
Metales (Ru, Ni, Pt, Pd, etc.)	Yoshida y col. (2004); Lee y col. (2002); Yoshida y col. (2001); Minowa y col. (1995); Minowa y col. (1998a); Minowa y col. (1998b); Sato y col. (2003); Fang y col. (2004b); Elliot y col. (1994); Cortright y col. (2002); Osada y col. (2004); Hashaikheh y col. (2005); Lu y col. (2006); Hashaikheh y col. (2006); Osada y col. (2006a); Osada y col. (2006b); Valenzuela y col. (2006); Yanik y col. (2007); Byrd y col. (2007); Yanik y col. (2008); Azadi y col. (2008); Fang y col. (2008)
Óxidos de metales (ZrO ₂ , RuO ₂ , CeO ₂ , etc.)	Watanabe y col. (2002); Watanabe y col. (2003); Izumizaki y col. (2005); Lu y col. (2006); Yanik y col. (2007); Izumizaki y col. (2008); Yanik y col. (2008)
Alcalinos (NaOH, KOH, K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , etc.)	Minowa y col. (1998a); Kruse y col. (2000); Sinag y col. (2003); Lee y col. (2002b); Watanabe y col. (2002); Sinag y col. (2004); Kabyemela y col. (1997); Schmieder y col. (2000); Watanabe y col. (2003); Fang y col. (2004b); Osada y col. (2004); D'Jesus y col. (2005); Lu y col. (2006); Yanik y col. (2007); Yanik y col. (2008); Onwudili y Williams (2009); Ishida y col. (2009)
Carbón Activo	Xu y col. (1996); Antal y col. (2000); Matsumura y col. (2007)

Tabla 13. Resumen de los principales catalizadores empleados en el proceso GASC.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3. 1. PLAN DE TRABAJO

El grupo de investigación en el que se realiza la presente Memoria ya tenía una experiencia previa en la aplicación de la oxidación hidrotérmica a diferentes sustratos, y en este estudio se establece un avance en la oxidación hidrotérmica y la iniciación en el estudio del proceso de gasificación hidrotérmica. En la Tabla 14 se presenta un resumen de los estudios previos realizados en el grupo de investigación y los completados ó iniciados en este trabajo (marcados en negrita).

ESCALA	CONDICIONES DE OPERACIÓN	PROCESO DE OXIDACIÓN		PROCESO DE GASIFICACIÓN	
		Compuestos Modelo	Residuos	Compuestos Modelo	Residuos
Laboratorio	Subcríticas	Fenol	Vinazas	Glucosa	Vinazas
		Ac. Carboxílicos	Aguas de Sentinas		Lixiviados
	Supercríticas	Fenol	Servol 2GM	Glucosa	Biocut35
			Biocut35		Vinazas
Planta Piloto	Supercríticas	Fenol	Biocut35		Biocut35
			Vinazas		Vinazas

Tabla 14. Resumen de los estudios previos realizados en el grupo de investigación y los realizados en el presente trabajo. Estos últimos marcados en negrita.

Con el fin de cumplir los objetivos específicos planteados en la presente Memoria se han seguido las siguientes etapas:

3. 1. 1. Caracterización de los residuos

Determinar la carga contaminante y valorización del potencial energético de los vertidos de taladrinas agotadas y de vinazas como base para evaluar las eficacias depurativas y de aprovechamiento energético, respectivamente, de los procesos en estudio. La carga contaminante se determinará en base a medidas de TOC, DQO de los dos residuos a tratar. El potencial energético se determinará a partir del

análisis elemental (C, N, S, H) y el cálculo del calor de combustión. En el caso de las taladrinas también se ha realizado la medida experimental del poder calorífico.

3. 1. 2. Estudio del proceso de OASC de vinazas a escala de laboratorio

Para iniciar el estudio de vinazas tratadas mediante el proceso de oxidación en agua supercrítica se realizan experimentos a distintas temperaturas: 400-500°C y distintos tiempos de residencia. Se estudia la variación en la eliminación de la carga contaminante y la formación de gases con el tiempo de residencia y se correlacionan los resultados mediante métodos de análisis de datos cinéticos. En todos los experimentos se mantiene una cantidad de oxidante en exceso con respecto al estequiométricamente necesario para llevar a cabo la oxidación completa. De estas pruebas se obtienen las condiciones operativas más adecuadas para trabajar a escala de planta piloto.

3. 1. 3. Estudio preliminar del proceso de GASUB

El estudio del proceso de gasificación hidrotérmica se inicia con una serie de experimentos preliminares en condiciones subcríticas de un compuesto modelo de la gasificación de la biomasa, como es la glucosa. Posteriormente se analiza la capacidad de gasificación en estas condiciones de dos tipos de residuos reales, como son los lixiviados y las vinazas.

3. 1. 4. Estudio del proceso de GASC de glucosa a escala de laboratorio

Se determina la influencia de las siguientes variables de operación: temperatura (450-500°C), cantidad de oxidante (0%-100%) y tiempo de residencia (10-38 s). Se estudia la variación en la eliminación de la carga contaminante y la formación de gases combustibles en cada caso. Los resultados obtenidos son comparados con los descritos en la bibliografía.

3. 1. 5. Estudio del proceso de gasificación de una taladrina semisintética y vinazas

Los experimentos se llevaron a cabo a escala de laboratorio a diferentes condiciones de operación: temperatura (450-550°C); cantidad de oxidante en defecto con respecto al estequiométrico o ausente y presencia o no de catalizador. De estas pruebas se obtienen las condiciones de operación más adecuadas, pero por limitaciones del equipo experimental a escala de planta piloto no se pueden establecer.

3. 1. 6. Puesta a punto y validación de la planta piloto para la oxidación hidrotérmica

Esta puesta a punto se realizó con disoluciones acuosas de un componente puro, el fenol, que ya ha sido estudiado por investigadores del grupo (Portela, 2000) y cuyo comportamiento frente a la oxidación hidrotérmica es conocido y está ampliamente descrito en la bibliografía.

3. 1. 7. Estudio de oxidación a escala de planta piloto de taladrinas y vinazas

Se trata de optimizar tanto la eficacia de eliminación del residuo como la producción de energía calorífica a través de la liberación de calor por las reacciones exotérmicas de oxidación.

3. 1. 8. Estudio de gasificación a escala de planta piloto de taladrinas y vinazas

Se realiza una serie de experimentos en las mejores condiciones obtenidas a escala de laboratorio, siempre que las limitaciones de la instalación lo permitan, de ambos residuos a tratar con un registro de la producción de gas (a través de su composición y eliminación de DQO del residuo gasificado).

3. 1. 9. Simulación del proceso de OASC a escala de planta piloto

Se requiere conocer la cinética, la estequiometría de la reacción y el calor de reacción. Con todos estos datos junto con los específicos del sistema a estudiar, el simulador se puede emplear para analizar el proceso en diferentes condiciones de operación, más allá de las que permite la planta piloto. Además, esta herramienta puede servir de base para el escalado industrial.

3. 2. PREPARACIÓN DE LOS RESIDUOS A TRATAR

3. 2. 1. Preparación de taladrinas

Normalmente las taladrinas son suministradas en forma de fluido de corte concentrado, siendo necesario diluir con agua para su utilización. Gracias a los emulgentes y aditivos que incluyen en su formulación, la emulsión resultante es estable en el tiempo.

Los porcentajes de dilución suelen oscilar entre un 5 a un 10% dependiendo de la composición del concentrado y de la aplicación posterior que vaya a tener. La concentración de una taladrina “lista para ser usada” puede ser por tanto muy variable.

La taladrina semisintética seleccionada, Biocut35, se emplea diluida con agua entre el 3 y el 7% en volumen, lo que genera una emulsión con una DQO entre 70-160 g O₂/l. En el presente trabajo, el estudio del proceso de oxidación en planta piloto se ha realizado con emulsiones dentro del rango 15-50 g O₂/l. En el caso del estudio de la gasificación, se han empleado emulsiones con una DQO en torno a los 12 g O₂/l, que han sido preparadas igualmente a partir del concentrado por dilución con agua desionizada. Aunque las emulsiones de taladrinas presentan una elevada estabilidad con el tiempo, durante la realización de los experimentos se han mantenido en continua agitación en el tanque de alimentación donde han sido preparadas.

3. 2. 2. Preparación de vinazas

Las vinazas de vino empleadas en este estudio, proceden de destilería. Concretamente de las Bodegas DOMEQ y presentan una concentración en torno a 20 g O₂/l. Estas vinazas no son estables en el tiempo, siendo necesaria mantenerlas refrigeradas a 4°C durante su transporte y almacenamiento hasta su utilización. En caso necesario, se ha preparado la dilución correspondiente de la misma justo antes de iniciar los distintos experimentos.

Así, para realizar el estudio del proceso de oxidación a escala de laboratorio, se emplean disoluciones con una DQO en torno a los 5 g O₂/l, que han sido preparadas por dilución de la vinaza con agua desionizada. Para los experimentos en planta piloto las vinazas se impulsan al sistema sin dilución alguna. En el estudio del proceso de gasificación, se preparan diluciones con la misma DQO inicial que en las pruebas con taladrinas (12 g O₂/l). Durante la realización de las pruebas, se han mantenido en continua agitación en el tanque de alimentación donde han sido preparadas.

3. 3. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS UTILIZADOS

3. 3. 1. EQUIPO PARA OPERACIÓN EN DISCONTINUO

3. 3. 1. 1. Descripción del sistema

Uno de los equipos empleados en el desarrollo experimental del presente trabajo de investigación para la realización de pruebas a altas presiones y temperaturas es un reactor de tanque agitado a escala de laboratorio para operación en discontinuo en el rango subcrítico. Este equipo fue adquirido de la empresa Autoclave Engineers pero posteriormente fue necesario añadir algunas modificaciones en su diseño y realizar su puesta a punto para la ejecución de estudios cinéticos en discontinuo, llevados a cabo en trabajos de investigación anteriores del grupo de investigación.

A continuación se describirá el equipo tal y como ha sido utilizado en el presente trabajo de investigación. En la figura 30 se representa esquemáticamente el equipo para operación en discontinuo, donde se indica los principales componentes del sistema. En la figura 31 se muestra una fotografía de la vista general del equipo. Este equipo, debido a sus características mecánicas y a consideraciones de seguridad, ha sido utilizado a temperaturas de 275 – 330°C y presiones de 100 – 180 bar. A continuación se describen cada uno de los elementos que componen dicha instalación, agrupándolos en tres apartados: A) sistema de calefacción, B) reactor y C) toma de muestras.

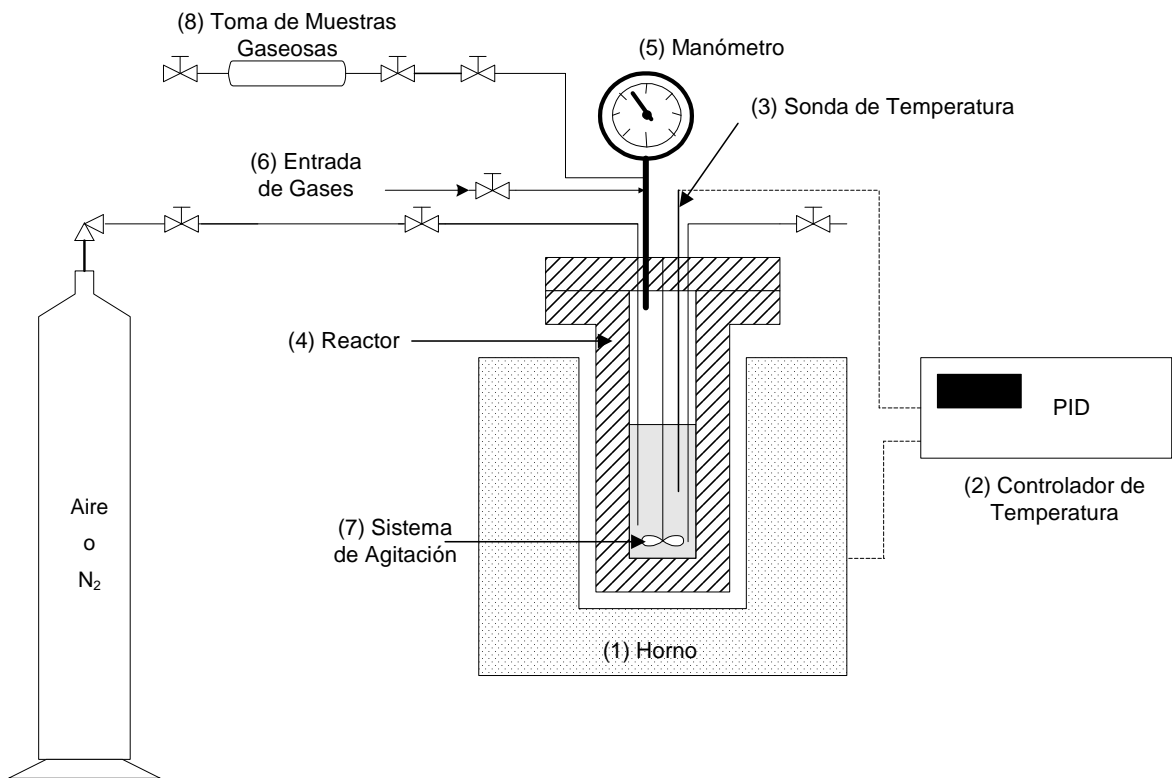


Figura 30. Esquema general del equipo para operación en discontinuo.



Figura 31. Fotografía general del equipo para operación en discontinuo.

A) Sistema de calefacción

En él se agrupan los dispositivos necesarios para alcanzar y mantener la temperatura de reacción:

(1) *Horno*: se trata de un calefactor eléctrico cilíndrico que rodea al reactor. Su potencia es de 1,2 kW y permite elevar la temperatura hasta 780 °C.

(2) *Controlador de temperatura*: se trata de un controlador tipo PID (ICP, modelo TC21), capaz de mantener constante la temperatura de operación con un error de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

(3) *Sonda de temperatura*: está constituida por un termopar tipo k que toma la temperatura en el interior del reactor al estar sumergida en la fase líquida durante las pruebas y está conectada al controlador.

B) **Reactor**

Está formado por el cuerpo del reactor y sus dispositivos complementarios:

(4) *Cuerpo del reactor*: se ha utilizado un equipo de la firma *AUTOCLAVE ENGINEERS* modelo «*BOLTED CLOSURE PACKLESS AUTOCLAVE*». El reactor está construido en acero inoxidable 316 y tiene un volumen de 300 cm³.

(5) *Manómetro*: indica la presión en el interior del reactor. El rango de medida es de 0 a 550 bar.

(6) *Entrada de gases*: la presión necesaria para las reacciones se obtiene mediante el establecimiento de una presión inicial (en frío) a través de la introducción de aire o nitrógeno directamente al reactor desde una botella de 50 litros y 200 bar.

- En el caso de las pruebas en ausencia de oxidante se ha utilizado nitrógeno como gas inerte con el que alcanzar la presión de trabajo (pureza > 99%, Carburos Metálicos).

- Para las pruebas con aporte de oxidante se ha empleado aire sintético con una proporción de 79 ± 1 % de nitrógeno y 21 ± 1 % de oxígeno (pureza > 99%, Carburos Metálicos).

(7) *Sistema de agitación*: se trata de un agitador mecánico «0.7502 MAGNEDRIVE», capaz de trabajar hasta 3000 r.p.m. Consta de una cabeza girada por transmisión a correa. La hélice interior es girada por transmisión magnética.

C) Toma de muestras

(8) *Toma de muestras gaseosas*: consta de un tubo de acero introducido hasta el espacio de cabeza del reactor. Por medio de una válvula on-off y una válvula micrométrica es posible despresurizar las muestras que van a analizarse. Esto sólo se realiza al final de la prueba, una vez el equipo se ha enfriado, para analizar la fase gaseosa final resultante. Para ello, se conecta la salida de la toma de muestras gaseosas al cromatógrafo de gases que analizará dicha fase.

3. 3. 1. 2. Empleo de curvas temperatura – presión

Para obtener una determinada presión en función de la temperatura de operación, es necesario introducir en el reactor una presión inicial de aire o nitrógeno (dependiendo del tipo de prueba que deseemos realizar) antes de comenzar el calentamiento del mismo hasta la temperatura de operación deseada.

En este sentido, se debe conocer el comportamiento exacto de la presión del sistema gas-líquido al variarse el volumen de líquido introducido e incrementarse la temperatura. Para ello se recurre al empleo de las curvas temperatura-presión obtenidas en el presente trabajo de investigación. Estas curvas se muestran en la figura 32.

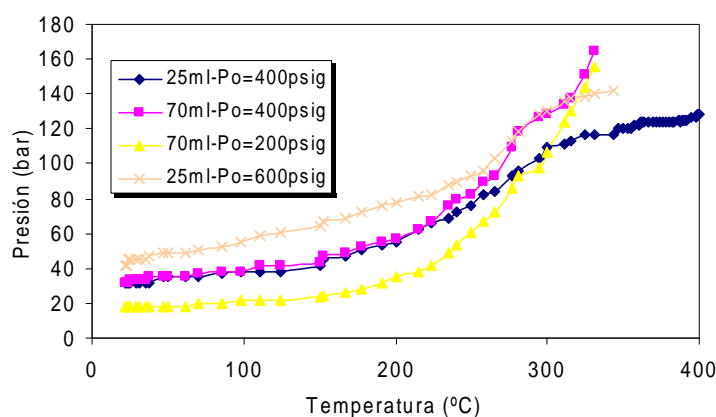


Figura 32. Curvas T-P para 25 y 70 ml de líquido inicial en el reactor y distintas presiones iniciales.

3. 3. 1. 3. Procedimiento de operación

A continuación se describe el modo de operación llevado a cabo para la realización de una prueba:

- 1.- Se introduce en el interior del reactor el volumen de la muestra líquida a tratar, y posteriormente se cierra.
- 2.- Se introduce en el reactor aire sintético o nitrógeno, dependiendo de la prueba que se vaya a realizar hasta que el manómetro marque una determinada presión (presión inicial, P_0) que será diferente en función de la temperatura de operación deseada. A partir de las curvas mostradas en la figura 32 se determina la presión inicial necesaria para que, cuando se alcance la temperatura de operación, la presión final sea la requerida para esa prueba.
- 3.- Se fija en el controlador la temperatura de reacción, se conecta el horno y se espera a que se establezca la temperatura del sistema. El calentamiento se realiza ajustando el sistema de agitación a unas 450 r.p.m. para asegurar la homogeneización de la muestra en el reactor. En el momento en que se alcanza el valor de temperatura de reacción se considera **tiempo cero de reacción**.
- 4.- Una vez transcurrido el tiempo total de reacción (2 horas), se apaga el horno y se deja enfriar el reactor. Cuando se ha alcanzado la temperatura ambiente se realiza el análisis de la fase gaseosa, para lo cual el equipo se conecta en línea al cromatógrafo de gases en las pruebas en las que exista presión suficiente, y en caso contrario se realiza mediante una toma de muestra gaseosa en ampolla de vidrio de 100 ml y su posterior pinchazo manual (jeringa de 1 ml) en el cromatógrafo de gases.
- 5.- Por último, se abre el reactor, recogiendo la muestra líquida obtenida al finalizar la prueba para su posterior análisis. Se vacía para proceder a su limpieza de forma completa: reactor, inyector y tapadera. La limpieza se realiza con detergente y agua en el caso del cuerpo del reactor, o con agua y acetona

en el caso del inyector, colectores de muestra y otras partes del reactor de acceso más complicado, y se termina siempre con varios lavados con agua destilada.

3. 3. 2. EQUIPO PARA OPERACIÓN EN CONTINUO

3. 3. 2. 1. Descripción del sistema

En la figura 33 se presenta una fotografía de la vista general del equipo para operaciones en continuo utilizado para el desarrollo experimental del presente trabajo. A su vez, dicho equipo se encuentra representado esquemáticamente en la figura 34.

Todas las partes del equipo a partir de las bombas de alta presión están construidas en acero inoxidable 316. Este equipo ha sido utilizado a temperaturas de 400-550°C y presiones de 250 bar.



Figura 33. Vista general del equipo para operación en continuo.

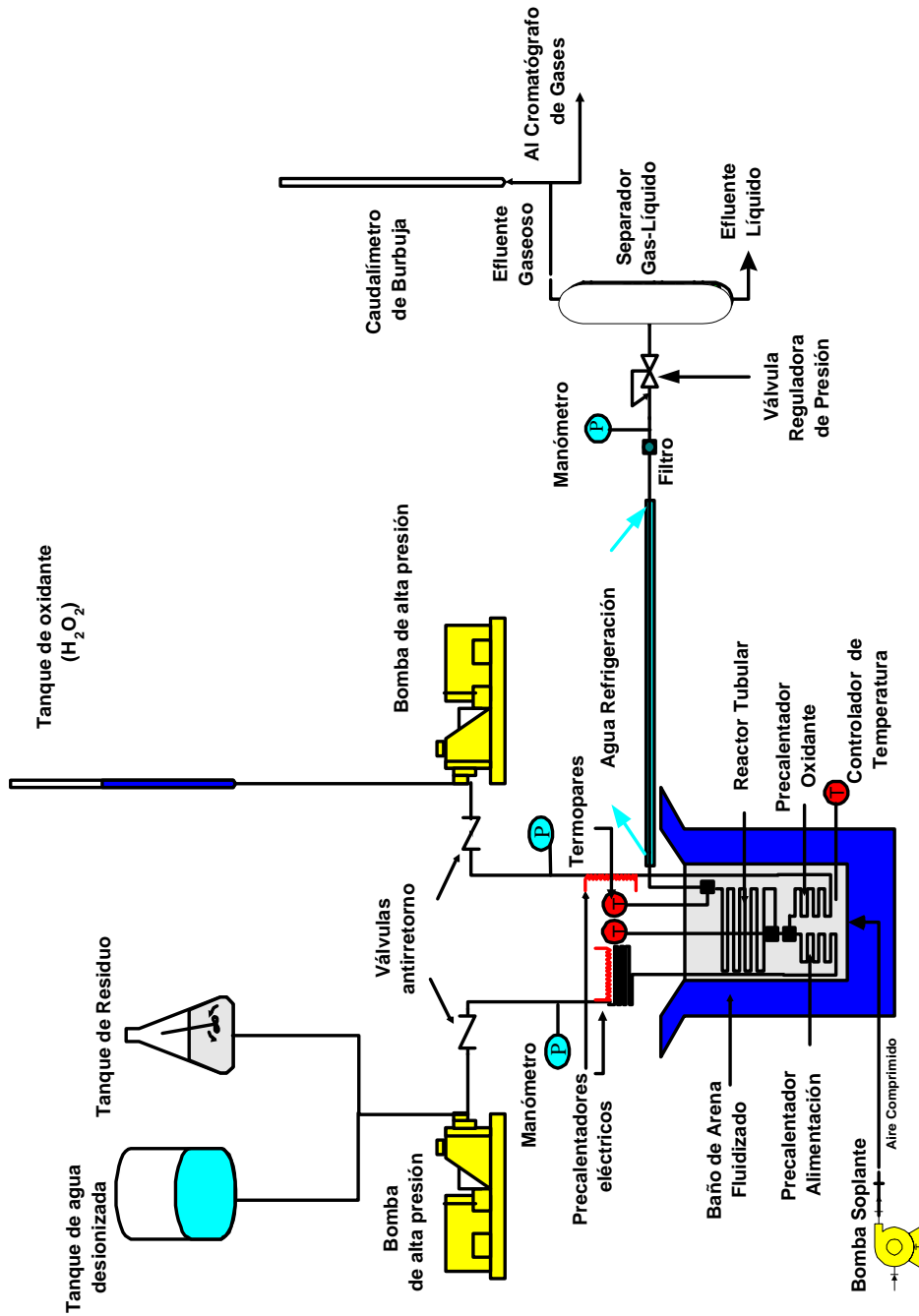


Figura 34. Esquema general del equipo para operación en continuo.

A continuación se describen cada uno de los elementos que componen la instalación, agrupándolos en los siguientes apartados: sistema de alimentación, precalentamiento, baño de arena y reactor, enfriamiento, toma de muestras y otros elementos.

A) Sistema de alimentación

En él se agrupan los dispositivos necesarios para suministrar y presurizar las corrientes de entrada al sistema:

(1) *Depósitos de líquidos*: Se dispone de un depósito específico para cada una de las posibles alimentaciones al sistema. (a) Depósito para agua desionizada. (b) Tanque agitado de 5 l para el residuo a tratar. (c) Bureta de 50 ml para la disolución de H_2O_2 utilizado como reactivo oxidante.

(2) *Bomba de alimentación*: Se trata de una bomba dosificadora Dosapro-Milton Roy, modelo Milroyal D (MD 93 S (F) 6 N 300), capaz de proporcionar un caudal de hasta 3,56 l/h y una presión de hasta 300 bar.

(3) *Bomba de oxidante*: Se trata de una bomba dosificadora Dosapro-Milton Roy, modelo Milroyal D (MD 46 S (F) 3.2 N 300), capaz de proporcionar un caudal de hasta 0,56 l/h y una presión de hasta 300 bar.

B) Sistemas de precalentamiento

Ambas corrientes de entrada son precalentadas por separado mediante dos sistemas diferentes:

(4) *Precalentadores eléctricos*: Se encuentran colocados justo antes de la entrada en el baño de arena. En el caso de la corriente de alimentación de residuo, el tubo de 1/8" de diámetro nominal y longitud total de 700 cm por el que circula dicha corriente, se enrolla alrededor de una resistencia de 500 W y luego alrededor de otra de 750 W. En el caso de la corriente de oxidante, el tubo, también de 1/8" y

una longitud de 200 cm, se enrolla alrededor de una resistencia de 500 W de potencia. Con este sistema, las corrientes de alimentación pueden alcanzar una temperatura de hasta 200°C.

(5) *Pre calentamiento en el interior del baño de arena.* Antes de su unión en el reactor, las corrientes de entrada continúan su pre calentamiento en el interior del baño de arena hasta alcanzar la temperatura de operación. En el caso de la línea de alimentación del residuo, se dispone de un primer tramo de 385cm de tubo de 1/8” de diámetro exterior conectado a un segundo tramo de 125cm de tubo de 1/4” de diámetro exterior. En el caso de la línea de oxidante, se dispone de un primer tramo de 200 cm de tubo de 1/8” conectado a un segundo tramo de 100 cm de tubo de 1/4”. En este último caso, la longitud del pre calentador es inferior ya que el caudal suministrado por la bomba de oxidante es menor.

C) **Baño de arena y reactor**

El sistema alcanza la temperatura de reacción deseada mediante un baño de arena (alúmina) modelo Techne SBL-2 de 3000 W de potencia, capaz de alcanzar temperaturas de hasta 600°C. Se instaló una sonda de temperatura (termopar tipo k) y se conectó a un controlador de temperatura (PID) Eurotherm 2132, que fue acoplado mediante un relé de estado sólido de 15 A. El baño en el que están sumergidos los pre calentadores y el reactor contiene 16 kg de alúmina y se mantiene fluidizado mediante una corriente de aire impulsada por una bomba soplante (Rietschle modelo DTE).

El equipo consta de un reactor tubular, construido a partir de un tubo de acero inoxidable AISI 316L, de 1/4” de diámetro externo (diámetro interno 4,57 mm) y tiene un volumen de 80 cm³, enrollado y sumergido en el baño de arena. Antes de la entrada en el reactor las dos corrientes de entrada se mezclan en una conexión “T” (Swagelok 1/8”) y se mide la temperatura de entrada mediante un termopar tipo k insertado en otra conexión “T” (Autoclave 1/8”). Justo a la salida del reactor, también se mide la temperatura de la corriente mediante un termopar tipo k insertado en otra conexión “T” (Autoclave 1/8”).

D) **Enfriamiento**

Inmediatamente a la salida del reactor, la corriente es rápidamente enfriada en un intercambiador de calor de tubos de acero concéntricos. Por el interior del tubo interno circula el efluente del reactor, por el espacio anular circula agua fría en contracorriente. El intercambiador tiene una longitud de 150 cm, siendo el tubo exterior de 3/8" de diámetro externo y el tubo interno de 1/8" de diámetro externo.

E) **Separador gas-líquido y toma de muestras**

Una vez enfriada a temperatura ambiente, la corriente de salida es despresurizada mediante una válvula reguladora de presión (Autoclave Engineers) diseñada para operar en un rango de 60-600 bar. Finalmente, la corriente pasa al separador gas-líquido, consistente en un recipiente de vidrio en posición vertical con un volumen de 250 ml.

El efluente gaseoso, tras salir por la parte superior del separador, puede hacerse pasar bien por el caudalímetro de burbuja para la medida de su caudal o bien directamente a un cromatógrafo de gases para llevar a cabo su análisis.

El efluente líquido es recogido en matraces aforados para hacer posible la medición directa del caudal de salida por el método absoluto.

F) **Otros elementos**

Otros elementos de interés del sistema son los manómetros de alta presión (Autoclave Engineers) colocados a la entrada y salida del sistema. Además, existe una línea de seguridad con un disco de ruptura (SITEC) que libera la presión del sistema si ésta excede de 345 bar. Además, el sistema está protegido con pantallas de metacrilato que protegen al operador de posibles proyecciones en caso de accidentes o funcionamiento no controlado del equipo.

3. 3. 2. 2. Procedimiento de operación

A continuación se describe el modo de operación llevado a cabo para la realización de una prueba:

- 1.- Se accionan las dos bombas dosificadoras usando agua desionizada como alimentación y se ajusta la presión del sistema a 250 bar por medio de la válvula reguladora de presión. Se miden los caudales para comprobar que las bombas están bien cebadas, no hay fugas y el sistema mantiene constante el caudal deseado. Las medidas de caudal se realizan empleando el método absoluto y tienen una exactitud del $\pm 2\%$.
- 2.- Se accionan los precalentadores eléctricos y el baño de arena fluidizado, fijando en este último la temperatura de operación deseada y se abre el circuito de agua de refrigeración del efluente. Una vez que el reactor alcanza la temperatura deseada, vuelven a medirse los caudales de las bombas dosificadoras y se espera a que el sistema se estabilice. Las temperaturas a la entrada y salida del reactor normalmente oscilan en $\pm 4^{\circ}\text{C}$, tomándose el promedio entre ambas como la temperatura de reacción. Una vez superado el punto crítico del agua, la presión se estabiliza en $\pm 0,3$ MPa.
- 3.- Se cambian las conexiones de alimentación de modo que comiencen a bombearse el residuo a tratar y el oxidante por sus respectivas líneas de alimentación. Normalmente, antes de tomar la primera muestra del efluente de salida se espera unas tres veces el tiempo necesario para que la alimentación recorra todo el sistema completo, para asegurarnos que la muestra corresponde al estado estacionario.
- 4.- Antes y después de cada toma de muestra líquida se procede a la medición de caudales. En una misma prueba, suelen tomarse tres muestras líquidas y se miden los caudales de líquido entre 6 y 8 veces, por lo que el sistema opera un mínimo de 60 minutos sin variar las condiciones de operación. Durante todo este tiempo, el efluente gaseoso circula hasta el cromatógrafo de gases, atravesando el circuito que conecta la salida del equipo con el circuito de

inyección del cromatógrafo de gases. En el caso de las pruebas de gasificación, al producirse un caudal del efluente gaseoso muy inferior a los que se producen en oxidación, el tiempo necesario para desplazar el aire existente en el circuito de inyección es muy alto, por lo cual en estos casos, los análisis de la composición gaseosa se realizan mediante la toma de muestra del gas a la salida del sistema y su posterior pinchazo manual en el cromatógrafo de gases.

- 5.- Tras cada toma de muestra líquida, se acciona el cromatógrafo para analizar la muestra gaseosa que en ese momento pasa por el circuito de inyección ó se inyecta manualmente. De esta forma, en una misma prueba se analizan tres muestras gaseosas. Inmediatamente después se mide el caudal del efluente gaseoso varias veces, de forma que al final se dispone de entre 12 y 18 medidas del caudal de gas a lo largo de los aproximadamente 60 minutos que permanece el sistema sin variar las condiciones de operación.
- 6.- A continuación, puede modificarse alguna de las variables de operación para comenzar la siguiente prueba. Una vez finalizadas las pruebas, se apagan todos los sistemas de calentamiento y se conecta el depósito de agua desionizada a la alimentación. En la línea de oxidante se mantiene la disolución de peróxido de hidrógeno (durante unos 30 minutos más) para favorecer la eliminación de residuos en el sistema y posteriormente se impulsa agua. Normalmente, el sistema se limpia durante dos horas, hasta que la temperatura baja de 200°C y se apagan las bombas.

3. 3. 3. PLANTA PILOTO DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

3. 3. 3. 1. Descripción del sistema

La planta piloto de oxidación hidrotérmica que el grupo de investigación posee, se encuentra situada en la nave multiusos del Centro Andaluz de Investigaciones Vitivinícolas (CAIV) en el Campus Universitario de Puerto Real (Cádiz).

La planta piloto está diseñada para operar en continuo con un caudal nominal de 25 l/h y consiste básicamente en un reactor tubular y unos elementos adicionales que incluyen los depósitos de preparación de la alimentaciones, bombas de impulsión, compresor, intercambiadores de calor para precalentar las corrientes, enfriador del efluente final del proceso, etc., de forma que se puedan llevar a cabo los experimentos para los que está diseñada la planta.

La planta piloto de la UCA es capaz de tratar residuos orgánicos acuosos (solubles o emulsionables en agua) y residuos orgánicos insolubles en agua. Para ello dispone de dos líneas independientes de alimentación de residuo en fase líquida: la primera de ellas está prevista para un residuo en fase acuosa, y la segunda permite la alimentación al reactor de una corriente líquida de residuo no soluble en agua (residuos oleosos o compuestos orgánicos insolubles en agua) y permite trabajar con concentraciones hasta diez veces superiores a las ensayadas a escala laboratorio. Este novedoso sistema constituye una patente que el grupo de investigación posee (N^o Patente. 05825261.0-1213-ES2005000661). Esta segunda línea también se puede emplear en el caso de tener la necesidad de impulsar al sistema una segunda línea de alimentación, por ejemplo, disoluciones de peróxido de hidrógeno, en aquellos casos en los que el oxidante se aporte al sistema de esta forma y no a partir del aire comprimido.

Los procesos de oxidación hidrotérmica convencionales permiten el tratamiento efectivo de residuos industriales, mayoritariamente orgánicos, que se presentan en fase acuosa, donde los contaminantes se encuentran disueltos, emulsionados o en forma de lodos. Sin embargo, no se contempla la posibilidad de inyectar directamente en el reactor un residuo de carácter insoluble en agua, tal como aceites o residuos de tipo oleoso. Esta inyección del residuo oleoso directa al reactor elimina los problemas asociados al bombeo de una mezcla bifásica (agua-residuo oleoso) y al precalentamiento del residuo (problemas de pirólisis).

En la figura 35 se muestra una fotografía con una vista general de la planta piloto y en la figura 36 un diagrama de flujo general para facilitar la posterior explicación de funcionamiento y descripción de los equipos.



Figura 35. Vista general de la planta piloto de oxidación microtérmica de la UCA.

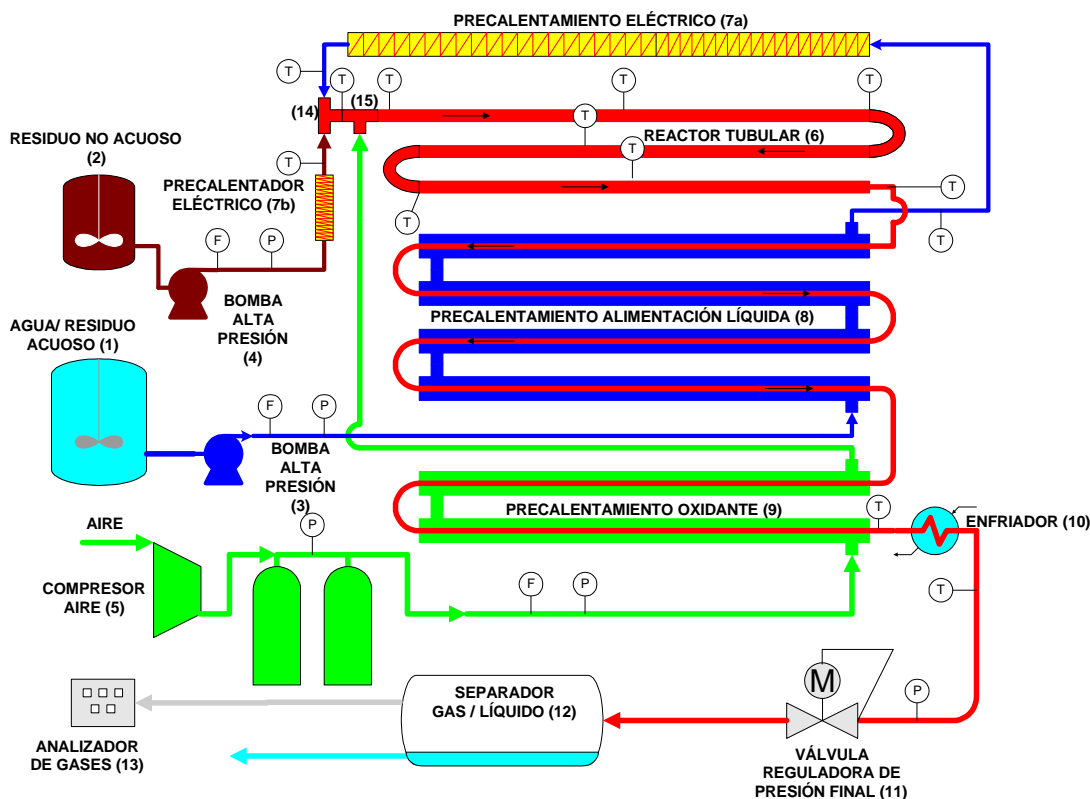


Figura 36. Diagrama de flujo general de la planta piloto de oxidación hidrotérmica de la UCA.

Si el residuo es soluble en agua y posee poder calorífico suficiente para que el calor generado en la reacción permita operar en régimen autotérmico, se empleará sólo la primera línea de alimentación de residuo. En este caso, la alimentación líquida (residuo a tratar) se almacena en un tanque que tiene un agitador de hélice para mantener homogéneo en todo momento el residuo a tratar (1). Desde este tanque, el residuo es impulsado al sistema mediante el empleo de una bomba de alta presión (3). La presión se mantiene en el sistema a 250 bar mediante el empleo de una válvula reguladora de presión tipo “back” (11). La alimentación es introducida hacia un intercambiador de calor de tubos concéntricos con circulación en contracorriente (8) para el precalentamiento de la misma. Para el arranque de la planta, se cuenta con un sistema de resistencias arrolladas al tubo de alimentación (7a) que proporcionan el calor necesario para el

precalentamiento mientras el efluente de la reacción no tenga la energía necesaria para ello. De forma análoga, el aire empleado como oxidante es impulsado por el compresor (5) hacia un intercambiador de calor, también de tubos concéntricos en contracorriente para el precalentamiento de dicha corriente (9). Ambos fluidos se mezclan a la entrada del reactor tubular (6). La temperatura de la mezcla debe alcanzar los 400°C, comenzando la oxidación hidrotérmica del residuo en condiciones supercríticas. Como esta reacción es muy exotérmica -dependiendo del poder calorífico del residuo y de su concentración- el calor producido se puede emplear para precalentar las alimentaciones de líquido y aire. En el caso de que el poder calorífico del residuo fuera insuficiente se podría inyectar por la segunda línea otro residuo orgánico que actuará como combustible e implementará el poder calorífico de la mezcla hasta alcanzar el valor que permite el automantenimiento térmico del proceso. Por lo tanto, tras la reacción, el efluente resultante es un fluido mezcla de compuestos a una temperatura en torno a los 600°C. Esta corriente es la que alimenta los intercambiadores de precalentamiento (8) y (9) de las corrientes de entrada. Una vez terminado el proceso de intercambio calorífico, el efluente de salida sigue estando a una temperatura elevada, por lo que se hace necesario un tercer proceso de intercambio, para que alcance unas condiciones aceptables para su entrada en el separador gas-líquido final. Este proceso se lleva a cabo en un enfriador multietapa (10), que utiliza agua de red como refrigerante. La corriente, una vez enfriada, se despresuriza haciendo uso de la electroválvula reguladora de presión (11) y entra en el separador gas-líquido (12), donde la corriente es separada en una fase gaseosa que es dirigida a través de un conducto al exterior del edificio previo análisis y una fase líquida que es dirigida al desagüe. Se dispone de los accesorios adecuados para medir los caudales y tomar muestras de ambas corrientes cuando sea necesario.

Si el residuo no es soluble en agua, es necesario emplear también la segunda de las líneas de alimentación líquida. Por la primera línea circula agua presurizada y precalentada hasta las condiciones de operación, mientras que por la otra línea se bombea a la misma presión el residuo insoluble en agua, con un caudal comprendido entre el 1 y 10% del caudal de la corriente acuosa. Dicha corriente de residuo es introducida desde un depósito agitado (2) mediante otra bomba de alta presión (4), sin precalentamiento o levemente calentada mediante precalentadores

eléctricos (7b) directamente en una “T” de mezcla (14) donde se pone en contacto con la corriente de agua en condiciones supercríticas, por lo que se obtiene una fase supercrítica en la cual la segunda corriente (de naturaleza oleosa) es completamente soluble. A continuación, a través de una segunda “T” de mezcla (15) se introduce el oxidante (corriente de aire presurizada y precalentada) comenzando la reacción. De este modo, es posible llevar a cabo la oxidación de residuos industriales insolubles en agua para los cuales la tecnología de oxidación hidrotérmica convencional no es aplicable. Además, es posible anular o reducir el precalentamiento del residuo (evitando así problemas de pirólisis), y obtener un mejor control de la carga orgánica alimentada al reactor. Por otro lado, en caso de sobrepresión y exceso de temperatura en el sistema, la parada de dicha alimentación por el sistema de control mientras se mantiene la introducción de la corriente acuosa, favorece el restablecimiento de condiciones seguras, sin ser necesaria la parada total de la planta.

Existe una serie de características de la planta piloto que la diferencian del equipo continuo a escala de laboratorio. Entre ellas podemos destacar la mayor capacidad de tratamiento de la planta piloto, el oxidante proviene del aire comprimido a diferencia del equipo continuo que proviene de la descomposición del peróxido de hidrógeno. A escala de planta piloto no existen condiciones isotérmicas produciéndose un intercambio de calor entre el efluente de salida del reactor y la alimentación.

3. 3. 3. 2. Descripción de los equipos principales de la planta piloto

3. 3. 3. 2. 1. Tanques de alimentación

Para la alimentación de líquido de la planta mediante la primera línea se cuenta con dos tanques, uno para el agua y otro para el residuo acuoso a tratar. Cada uno de los tanques tiene un volumen de 100 l.

El tanque de residuo está agitado, para lo que se utiliza un motor eléctrico que acciona la hélice inserta en el seno del líquido. Este motor es de las siguientes características:

- Motor: 180 W.
- Tensión: 220/380 V, 50 Hz.
- Protección: IP-55.
- Velocidad: 1000 rpm.

Las características del conjunto eje y hélice son:

- Material de construcción de eje y hélice: AISI 316
- Longitud eje: 900 mm.
- Diámetro hélice: 128 mm.

Ambas salidas cuentan con electroválvulas que gobiernan la alimentación de la bomba, con agua o con residuo, en función de la fase de funcionamiento de la planta. Las salidas de las electroválvulas se dirigen hacia una conexión tipo *T* que unifica la entrada a la bomba.

Para vaciar al desagüe el contenido de los tanques se dispone de una válvula de tres vías que dirige el caudal, una vez unificado, bien hacia el desagüe, bien hacia la planta.

En el caso de la segunda línea de alimentación que posee la planta, se cuenta con dos depósitos de 10 l, el primero contiene agua, la cual se impulsa al sistema en los períodos de arranque y parada de la planta, y en el segundo se encuentra el residuo insoluble a tratar.



Figura 37. Fotografía de los tanques de alimentación de la primera línea.

3. 3. 3. 2. 2. Bombas dosificadoras

La bomba de alta presión para la impulsión de la alimentación de líquido presente en la primera línea está fabricada por la marca DOSAPRO. El modelo concretamente es DOSAPRO MILTON ROY MILROYAL B MOD. MB112K12 N/VV1. Las características más relevantes de este modelo se detallan a continuación:

- Caudal regulable: 3-23 l/h.
- Presión máxima: 392 bar.
- Entrada-salida: NPT 1/4 ”

- Pistón, cuerpo, caja de válvulas, asientos y bolas: Inoxidable 316.
- Cáster-bancada: Fundición.
- Motor: 1100 W.
- Tensión: 400 V, 50 Hz.
- Potencia: 1,5 kW
- Velocidad: 1500 r.p.m.

En la figura 38 se muestra una fotografía de la bomba de alta presión de la planta piloto.



Figura 38. Fotografía de la bomba de alta presión situada en la primera línea de alimentación.

Para la impulsión de la segunda corriente (insoluble en agua) se cuenta con una bomba de alta presión fabricada, también, por la marca DOSAPRO. El modelo concretamente es DOSAPRO MILTON ROY MILROYAL D MOD. MD140G6N250/9VV2, la cual se encuentra regulada por un variador de frecuencia ATV-11HU9M2E. Las características más relevantes de este modelo se detallan a continuación:

- Caudal regulable mediante el variador: 0,8 - 3 l/h.
- Presión máxima: 300 bar.

- Entrada-salida: NPT 1/4 ”
- Pistón, cuerpo, caja de válvulas, asientos: Inoxidable 316.
- Bolas: Alloy C-276
- Tensión: 230/400 V, 50 Hz.
- Potencia: 0,37 kW
- Velocidad: 1340 r.p.m.

En la figura 39 se muestra una fotografía de la bomba de alta presión para residuos insolubles.



Figura 39. Fotografía de la bomba de alta presión situada en la segunda línea de alimentación.

3. 3. 3. 2. 3.Compresor

El compresor está fabricado por BAUER KOMPRESSÖREN y está diseñado para el llenado de botellas de buceo. Funciona con un motor alternativo, por lo que el flujo que se obtiene es discontinuo. El modelo del compresor es BAUER Verticus 5, versión base, insonorizado, para aire respirable estacionario. Modelo V 12.14-5,5-5. Las características básicas con las que cuenta el compresor son:

- Suministro de aire: 260 l/min
- Presión máxima de trabajo: 330 bar
- Motor alternativo de 5,5 kW. 1120 rpm.
- 4 etapas.
- Refrigeración por aire.
- Peso: 420 kg
- Dimensiones: LxWxH: 610 x 480 x 1100 mm.
- Conducción de salida: NPT 1/4"
- Equipamiento opcional seleccionado:
 - Panel de llenado 200/300 bar
 - Sistema de control del compresor: B-Control
 - Sistema de purgas Autoclic. Tanque de 10 l.



Figura 40. Fotografía del compresor de aire

3. 3. 3. 2. 4. Botellas de almacenamiento de aire a presión

El aire que suministra el compresor se almacena en unas botellas a alta presión desde las que se alimenta el sistema. De esta forma se evita que el compresor trabaje en continuo, lo que reduciría considerablemente la vida de funcionamiento de dicho equipo.

El sistema de botellas que se ha usado ha sido suministrado por MARINEVISION. Se trata de un rack de 2 botellas de 50 l cada una, de la casa BAUER KOMPRESSOREN, con referencia (B100S). Cuenta con válvula de seguridad y sistema de purga en la parte inferior de las botellas. Pueden almacenar aire hasta una presión de 360 bar.

A lo largo de los experimentos, las botellas se llenarán hasta 330 bar y se usará el aire hasta que la presión en las botellas disminuya de 280 bar, momento en el cual el compresor se pondrá en marcha para volver a llenar las botellas. Durante el proceso de llenado de las botellas, se puede seguir trabajando, pues no afecta a las condiciones de trabajo de la planta.

La ventaja añadida de contar con botellas de almacenamiento es la mayor facilidad de control del caudal, mediante una electroválvula instalada a la salida de las botellas y un caudalímetro de gases que se describirá más adelante.

En la figura 41 se muestra una fotografía de las botellas de almacenamiento adquiridas.



Figura 41. Fotografía de las botellas de almacenamiento de aire a presión.

3. 3. 3. 2. 5. Reactor

Se trata de un reactor tubular que está construido por tres tramos de tubos de acero inoxidable AISI 316L de 3/4" (19,05 mm de diámetro externo y 12,32 mm de diámetro interno). Los tramos tienen una longitud de 2920, 2960, y 3000 mm respectivamente; están colocados en horizontal y están unidos mediante piezas Hoke para aplicaciones de alta presión. Cuenta con dos tramos verticales de 3/4" de longitudes 69,3 y 69,9 mm que permiten esta unión, también de acero de las mismas características.

En total, el reactor cuenta con un volumen de 1230 cm³, y el sistema está diseñado para que el fluido que reacciona entre a 400°C y alcance una temperatura de salida de hasta 550°C.

En la figura 42 se muestra una fotografía del aspecto final de los tres tramos que constituyen el reactor una vez aislado térmicamente (tres tubos cilíndricos de la parte superior de la fotografía). Los detalles del aislamiento térmico se describen en el apartado 3. 3. 3. 2. 11. A lo largo del reactor existen siete termopares y su ubicación queda reflejada en la figura 36.

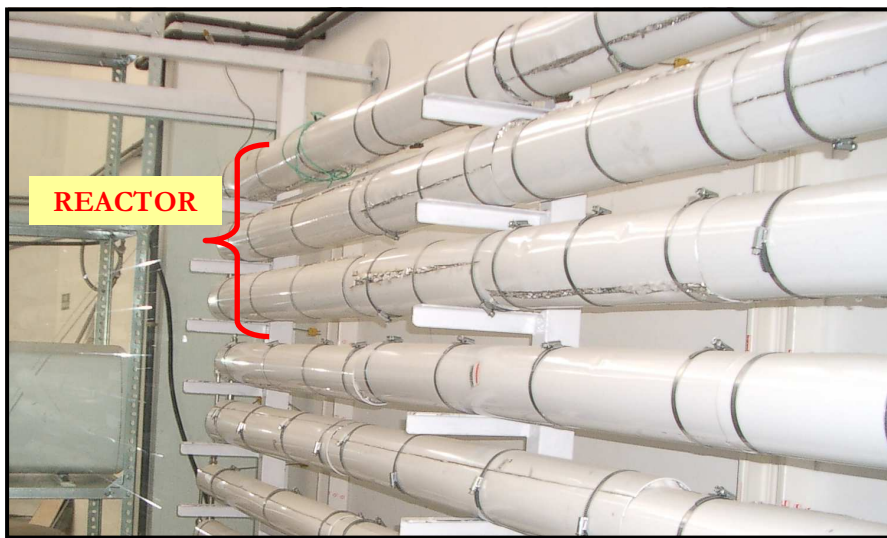


Figura 42. Fotografía de los tramos de reactor aislados.

3. 3. 3. 2. 6. Intercambiador de calor para la corriente líquida

Tal y como se ha indicado anteriormente, el intercambiador de calor es de tubos concéntricos con flujo en contracorriente con el fluido caliente circulando a través del tubo interior y el frío por el espacio interanular. Está construido a partir de tubería de acero inoxidable AISI 316L. Los tubos externos son de 3/4" (diámetro exterior 19,05 mm y 12,32 mm de diámetro interno), con las mismas características que los del reactor. Los tubos internos de 3/8" tienen 9,53 mm de diámetro exterior y 4,9 mm de diámetro interno, también tienen las mismas características. Cuenta con cuatro tramos de intercambio con una longitud total para los tubos externos de 11476,9 mm y de 15642,2 mm para los internos. El volumen que resulta, tras tener en cuenta las uniones HOKE, es de 1260 cm³ por

el exterior y 374 cm^3 por el interior. La superficie de transmisión de calor es de 0.687 m^2 .

En los cálculos de diseño que se realizaron se tomó las temperaturas de entrada y salida del fluido frío en torno a 25°C y 420°C respectivamente, y para el fluido caliente de 600°C y 250°C respectivamente. A la salida de este intercambiador, la potencia calorífica residual del fluido caliente que aún se encuentra a una temperatura en torno a los 250°C , es aprovechada en el intercambiador de calor para precalentar la corriente de aire.

3. 3. 3. 2. 7. Intercambiador de calor para la corriente de aire

Las características de este intercambiador son análogas a las del intercambiador de calor de la corriente de alimentación líquida, sólo que en este caso está constituido por dos tramos en el que los tubos externos tienen una longitud total de $5257,5 \text{ mm}$ y los internos de $6951,4 \text{ mm}$. Así, tenemos un volumen exterior (para aire frío) de $544,7 \text{ cm}^3$ y un volumen interior de $171,6 \text{ cm}^3$, por donde circula el fluido caliente que procede del anterior intercambiador. La superficie de transmisión de calor es de $0,315 \text{ m}^2$.

En los cálculos de diseño que se realizaron, las temperaturas de entrada y salida del aire (fluido frío) fueron de 20°C y 200°C respectivamente, mientras que el fluido caliente que entra a 250°C , sale de dicho intercambiador a una temperatura próxima a 200°C . En la figura 43 se muestra una fotografía del aspecto final de los intercambiadores de calor de tubos concéntricos, tanto para la alimentación líquida como para la corriente de aire una vez aislados térmicamente. En la figura 44 se muestra un detalle del conexionado de tuberías en dichos intercambiadores.



Figura 43. Fotografía de los intercambiadores de calor de tubos concéntricos para el precalentamiento de las corrientes de alimentación líquida y de aire.



Figura 44. Detalle de las tuberías de unión de los intercambiadores de calor de tubos concéntricos construidos para precalentar la alimentación líquida y gaseosa.

3. 3. 3. 2. 8. Sistema de precalentamiento eléctrico de la alimentación

En la puesta en marcha de la planta, es necesario aumentar la temperatura de la alimentación en la primera línea para que alcance la temperatura necesaria como para que a la entrada del reactor alcance los 400°C y comience la reacción de oxidación. Para ello, la planta dispone de un sistema de precalentamiento eléctrico de tipo cable calefactor que está bobinado alrededor de la tubería por la cual circula la alimentación líquida justo antes de su entrada al reactor. Dicho sistema está aislado térmicamente de forma similar a los intercambiadores de calor de tubos concéntricos.

Los precalentadores instalados en la planta son de dos tipos de cable:

- El primer tipo, del que se tiene una unidad, es un cable calefactor con vaina de Inconel de 1 mm de espesor, arrollado sobre un tubo de 1/4" y 50 cm de longitud. Tiene una potencia de 1250 W y se conecta a 110V, para lo que usamos un transformador conectado a la red de 220V.
- El segundo tipo, del que se han instalado dos unidades, es un cable calefactor de 3 mm, arrollado sobre tubo de 3/4" de 2,5 m de longitud total. La potencia que proporciona es de 3000 W cada una. Se conectan a la red de 220 V.

La potencia total de calefacción con los tres cables calefactores resulta por tanto de 7250 W. En la figura 36 se muestra una imagen de una de las resistencias bobinadas alrededor de la tubería.

En el caso de las resistencias situadas en la línea de residuos insolubles se trata de dos cables calefactores de 1,6 mm de espesor, arrollados sobre tubo de 1/4" de 2 m de longitud. Cada resistencia tiene una potencia de 500 W.



Figura 45. Fotografía de una de las resistencias bobinadas alrededor de una tubería de 1/4”.

3. 3. 3. 2. 9. Enfriador multietapa

Tras el paso por los intercambiadores de precalentamiento de las corrientes de alimentación, el efluente del reactor tiene una temperatura en torno a 200°C, que es aún muy superior a lo que requeriría su posterior entrada en el separador gas-líquido y vertido al desagüe. Para enfriar dicha corriente de producto hasta una temperatura $\leq 50^\circ\text{C}$, la planta dispone de un último intercambiador cuya fotografía se muestra en la figura 46.

Este enfriador es un intercambiador multietapa comercial, fabricado por SENTRY EQUIPMENT CORP., modelo TLF-4225 que posee unas dimensiones externas muy compactas. Se trata de un cilindro de 234 mm de diámetro y con una longitud de 87mm. Está alimentado con agua de red que tras el intercambio se vierte al desagüe general del edificio. La superficie de transferencia de este cambiador compacto, según los datos suministrados por el fabricante, es de 0,22 m².



Figura 46. Fotografía del enfriador multietapa.

3. 3. 3. 2. 10. Separador gas-líquido

El separador gas-líquido es de fabricación propia, realizada en la Universidad de Cádiz. Consta de una carcasa de termo eléctrico para agua caliente sanitaria, con dos orificios que son utilizados para la entrada de la corriente mezcla de producto después de su despresurización y para la salida de la fase líquida una vez separada. Adicionalmente, se ha soldado una salida para la corriente gaseosa.

El volumen del separador es de 50 l y cuenta con una válvula de seguridad, una toma de muestras de líquido y otra de gas. En la figura 47 se muestra una fotografía de dicho separador.



Figura 47. Fotografía del separador gas-líquido.

3. 3. 3. 2. 11. Aislamiento térmico

Tal y como ha quedado reflejado con anterioridad, la planta piloto está diseñada para que el proceso se automantenga desde un punto de vista energético, de modo que el calor liberado en el proceso de oxidación sea suficiente para precalentar la alimentación líquida y gaseosa hasta la temperatura requerida a la entrada del reactor (380-400°C). Para minimizar pérdidas energéticas es fundamental aislar térmicamente tanto el reactor como los intercambiadores de calor de las corrientes de entrada, de forma que el calor liberado se aproveche al máximo.

El material aislante empleado es una manta térmica de la casa comercial Unifrax. Concretamente se trata del Fiberfrax Durablanket S con una composición de 43-47% Al_2O_3 y 53-57% SiO_2 . La conductividad de este material es de 0,14 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ a 600°C, 0,20 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ a 800°C y 0,28 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ a 1000°C. En la tabla 15 se muestran los espesores de aislamiento empleados en cada uno de los equipos.

Unidad	Espesor (mm)
Reactor	45,73
Intercambiador Líquidos	39,30 (dos primeros) 32,99 (dos posteriores)
Intercambiador Gases	32,78
Pre calentador eléctrico alimentación	45,73

Tabla 15. Espesores de aislamiento térmico de los equipos de la planta piloto OASC.



Figura 48. Detalle del aislamiento térmico.

3. 3. 3. 2. 12. Analizador de gases

Para medir la composición de las fases gaseosas producidas en las distintas pruebas llevadas a cabo en planta piloto se cuenta con un analizador portátil de CO, CO₂, O₂, H₂ y CH₄ modelo 7900P-5, fabricado por NOVA (USA) para EUCON. Para realizar las distintas medidas posee:

- Detector por infrarrojos de CO, CO₂ y CH₄.
- Sensor electroquímico de O₂.
- Célula de termoconductividad para H₂.

En la figura 49 se muestra una fotografía del analizador ubicado a la salida del separador gas-líquido.

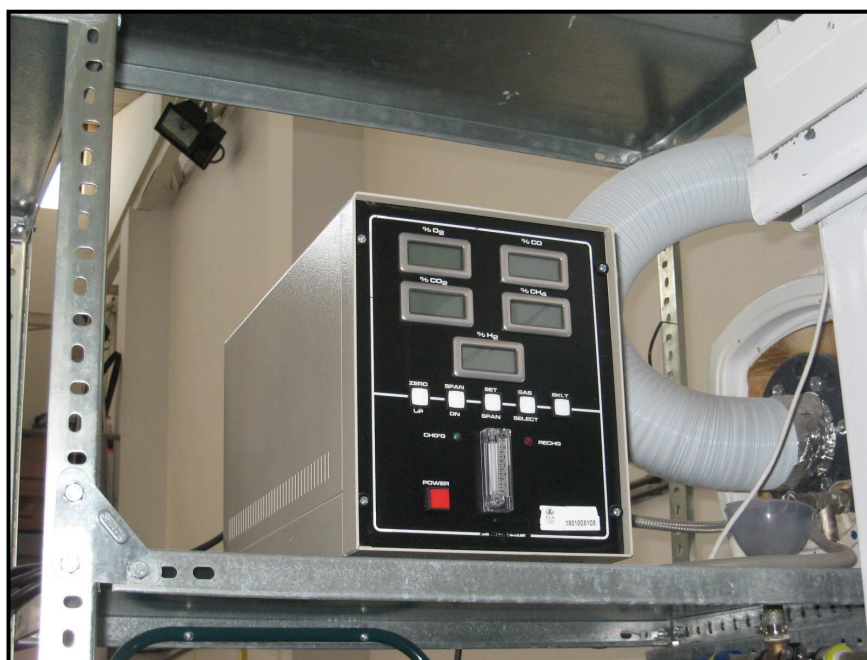


Figura 49. Analizador de gases.

3. 3. 3. 3. SISTEMAS DE MEDICIÓN, CONTROL Y ADQUISICIÓN DE DATOS

El funcionamiento de la planta piloto está controlado a través de un autómatas que recibe las señales de los diferentes dispositivos instalados en la misma. A continuación se describen los dispositivos de medición y control

empleados así como el sistema de control y adquisición de datos que gobierna el funcionamiento de dicha planta.

3. 3. 3. 3. 1. Dispositivos de medición

3. 3. 3. 3. 1. 1. Caudal de corriente líquida

Al ser el caudal de líquido muy pequeño y presentar oscilaciones debido a que la bomba es de tipo pistón, no existen caudalímetros comerciales adecuados para su medida. Por ello se ha diseñado un dispositivo consistente en un depósito de vidrio cilíndrico de volumen conocido, con unos electrodos de nivel alto y bajo insertos en el seno del líquido, de tal manera que al medir el tiempo de llenado del mismo, nos permite evaluar el caudal por el método absoluto.

El depósito de medida de caudal se ha construido en el laboratorio de soplado de vidrio de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz. Consta de dos secciones diferenciadas: la zona de alimentación y la zona de medida. La zona de alimentación está situada en la parte superior del depósito y consta de un cilindro de 50 mm de diámetro y 60 mm de longitud vertical, por el que transcurren los electrodos de medida y la alimentación.

La zona de medida consiste en un cilindro de 44 mm de diámetro externo y 41 mm de diámetro interno y con una longitud de 600 mm. Este depósito, trabajando con el caudal máximo tardará alrededor de 30 segundos en llenarse y con caudal mínimo el llenado se realizará en unos 4 minutos. En la mayoría de los experimentos, es decir, trabajando con un caudal medio, la medida se hará aproximadamente cada minuto. En la figura 50 se muestra una fotografía del caudalímetro.

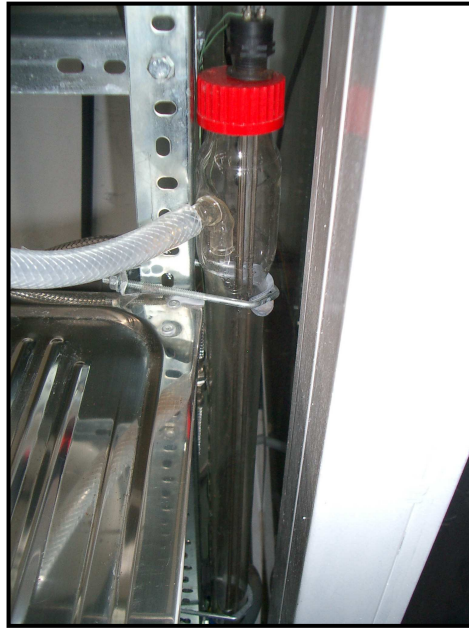


Figura 50. Fotografía del caudalímetro de líquidos.

El proceso de medida comienza con el cierre de una electroválvula conectada a la salida del medidor de caudal, de modo que éste empieza a llenarse. Cuando el agua llega al electrodo de nivel mínimo, las señales que envían los electrodos se recogen en unos equipos que envían una señal digital al autómata, en ese momento se acciona un contador de tiempo en el PLC, que para al llegar el agua al electrodo de nivel máximo. Una vez alcanzado, se abre la válvula de salida para el vaciado y haciendo uso del valor de tiempo que está almacenado en el PLC se realiza el cálculo del caudal. Una vez vaciado, el depósito comienza de nuevo el proceso de medida.

3. 3. 3. 3. 1. 2. Caudal de aire

Para la medida del caudal suministrado de aire, se emplea un caudalímetro másico de gases por efecto térmico, que fue suministrado por IBERFLUID. El modelo del equipo es F133M, de Bronkhorst. Está calibrado entre 0 y 400 g/min y proporciona una señal escalada a 4-20 mA. Dispone también de un *display* distinto a la pantalla de ordenador que permite visualizar la medida que se está realizando. Para la alimentación cuenta con una fuente de corriente continua, conectada a la red de 220 V.

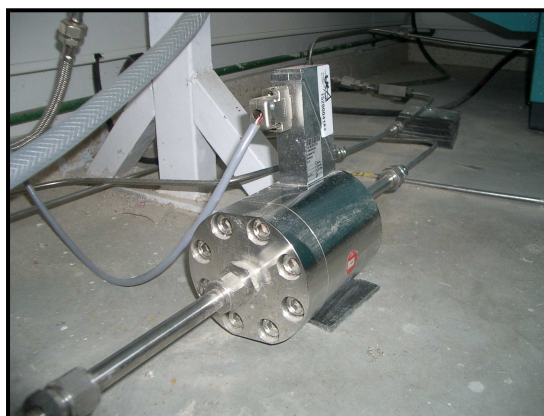


Figura 51. Fotografía del caudalímetro másico de aire.

3. 3. 3. 3. 1. 3. Medición de temperaturas

Se cuenta con 21 puntos de medida de temperatura a lo largo de la planta. De entre ellos, siete se encuentran ubicados a lo largo del reactor y ocho en el intercambiador de la corriente líquida (cuatro para el fluido caliente y cuatro para el fluido frío). Las medidas se llevan a cabo mediante el uso de termopares tipo K que se encuentran situados sobre la superficie de los tubos. En concreto, 16 son de varilla de Inconel de 30 mm y los otros cinco tienen una punta de acero inoxidable AISI 316 y una abrazadera del mismo material, conectadas a un cable de 1 m. Todas las medidas de temperaturas quedan registradas por el autómata.

3. 3. 3. 3. 1. 4. Medición de presión

En la planta se usan dos tipos de sensores de presión. Hay cuatro electrónicos y un manómetro de aguja (sólo indicador, no se recoge su lectura). Los sensores electrónicos o transductores de presión son A08 de STW, que proporcionan una lectura de presión escalada a una señal de 4-20 mA, correspondiendo el valor de 0 bar a la señal de 4 mA y de 300 bar a la señal de 20 mA. En la figura 36 quedan recogida la ubicación de los termopares.

3. 3. 3. 3. 2. Dispositivos de control y regulación

3. 3. 3. 3. 2. 1. Regulación de la presión del sistema

La presión en el sistema se mantiene y controla mediante el empleo de una electroválvula de control BADGER METER. El modelo es RESARCH 807, tipo RC200, con actuador eléctrico MC60. La alimentación es 230 VAC 50Hz y la señal de control es de 4-20 mA. En la figura 52 se recoge una fotografía de dicha electroválvula.



Figura 52. Fotografía de la electroválvula reguladora de presión.

Dicha electroválvula se gobierna desde el PLC haciendo uso de una señal analógica de 4-20 mA como punto de referencia para el motor de la válvula, que aumenta o disminuye el paso mediante la inserción de un punzón en la corriente del líquido, que modifica el área de paso del fluido a través del equipo de control.

Concretamente, para el control y regulación de la presión del sistema en el valor deseado se toma la medida del transductor de presión que está colocado a la entrada de la electroválvula reguladora de presión. Esta señal la recoge el PLC y calcula la acción de control de tipo PID programado al efecto. Esta señal de control se envía a la electroválvula final, cerrando así el lazo de control de la presión del sistema.

3. 3. 3. 3. 2. 2. Regulación del caudal de alimentación líquida

El control del caudal de alimentación líquida, ya sea agua de red o el propio residuo a oxidar, se efectúa de forma manual. En función del experimento a realizar, y dado que la bomba de alta presión es de tipo “caudal regulable”, a partir del calibrado previo de la bomba se impone de forma manual la posición para el vástago de la bomba que permite obtener el caudal deseado. El caudal real de trabajo en el sistema se mide mediante el caudalímetro de líquidos por lo que, en función de la diferencia existente entre el caudal real y el deseado, se procederá a la corrección de forma manual de la posición del vástago de la bomba.

3. 3. 3. 3. 2. 3. Regulación del caudal aire

Para el control del caudal de aire, el sistema dispone de una electroválvula a la salida de las botellas de almacenamiento de aire a alta presión. Se trata de una válvula de control BADGER METER, similar a la empleada para la regulación de la presión. El modelo es RESARCH 807, tipo RC200, con actuador eléctrico MC60. La alimentación es 230 VAC 50Hz y la señal de control es de 4-20 mA. En la figura 53 se muestra una fotografía de la electroválvula.



Figura 53. Fotografía de la electroválvula reguladora del caudal de aire.

La estrategia de control y regulación del caudal de aire en el valor deseado en el sistema consistiría en que el caudalímetro másico envía la señal medida al PLC y la referencia para el control se toma de la medición del caudal de líquido, sobre el que el controlador hace el cálculo estequiométrico y aplica el exceso de oxidante especificado, dando como resultado la señal de control que se envía a la electroválvula que cierra el lazo de control del caudal de aire. Sin embargo, la electroválvula reguladora está sobredimensionada, por lo cual siempre trabajamos con una apertura de la electroválvula fija.

3.3.3.3.2.4. Regulación del caudal de agua de refrigeración en el enfriador

Para el control del caudal de agua de refrigeración en el enfriador multietapa se emplea una electroválvula fabricada por J&J. La estrategia de control será mantener el caudal de refrigeración necesario para que la temperatura de salida del efluente sea inferior a 40°C. Por tanto, mediante un termopar se mide dicha temperatura de salida del efluente después del enfriador, señal que recibe el

autómata llevando a cabo el control y envía la señal pertinente al actuador de la electroválvula.

Dicha electroválvula cuenta con un motor de corriente continua que se conecta a 24 Vcc. El dispositivo de control cuenta con una entrada de consigna a 4-20 mA y una salida de las mismas características para determinar la posición. Para mayor seguridad dispone de un interruptor final de carrera que indica si está totalmente cerrada.

3. 3. 3. 3. 2. 5. Regulación de la temperatura de entrada al reactor

En el control de temperatura de entrada en el reactor, para asegurar las condiciones supercríticas del agua, la variable controlada será la temperatura del líquido a la salida de los precalentadores eléctricos, mientras que la variable manipulada será la potencia de las resistencias, mediante la señal PWM (r6000 y/o r1250, según el caso).

3. 3. 3. 3. 2. 6. Control de apertura/cierre de la corriente de salida de tanques de alimentación

En sendos tanques de alimentación se gobierna la salida mediante electroválvulas solenoides todo/nada, Lucifer 121K03E. La bobina se acciona mediante una señal de 24 Vcc. El consumo es de 12 W. El caudal máximo con el que podría trabajar es de 27 l/min.

El tanque de agua tiene una electroválvula de llenado conectada al agua de red, que llena el depósito cuando el sensor de nivel del tanque detecta falta de agua. Está fabricada por Parker-Hannifin. El modelo que se ha usado es el VE 133 con una bobina ZB12, alimentada a 24 Vcc y que consume una potencia de 12 W.

Por último, a la salida del recipiente de medición de caudal se cuenta con una electroválvula de las mismas características que las utilizadas en las salidas de los tanques de alimentación.

3. 3. 3. 3. 3. Sistema de Adquisición de Datos

El control de la planta piloto se llevará a cabo mediante un autómata SCHNEIDER TSX57203 que recibe la energía de una fuente de alimentación conectado a 220 V. Para el trabajo con las señales que recibe el autómata, se cuenta con un sistema SCADA (System Control And Data Acquisition), desarrollado por SCHNEIDER con el software Vijeo Look V2.5. Mediante este software se desarrollan bases de datos y tratamiento de información (curvas de tendencia, estadísticas...), así como se determinan las referencias para los distintos lazos de control, acceso directo a variables y otras aplicaciones.

En la figura 54 se muestra una pantalla del SCADA a través de la cual se controla la planta y se observan las medidas de las diferentes variables a tiempo real.

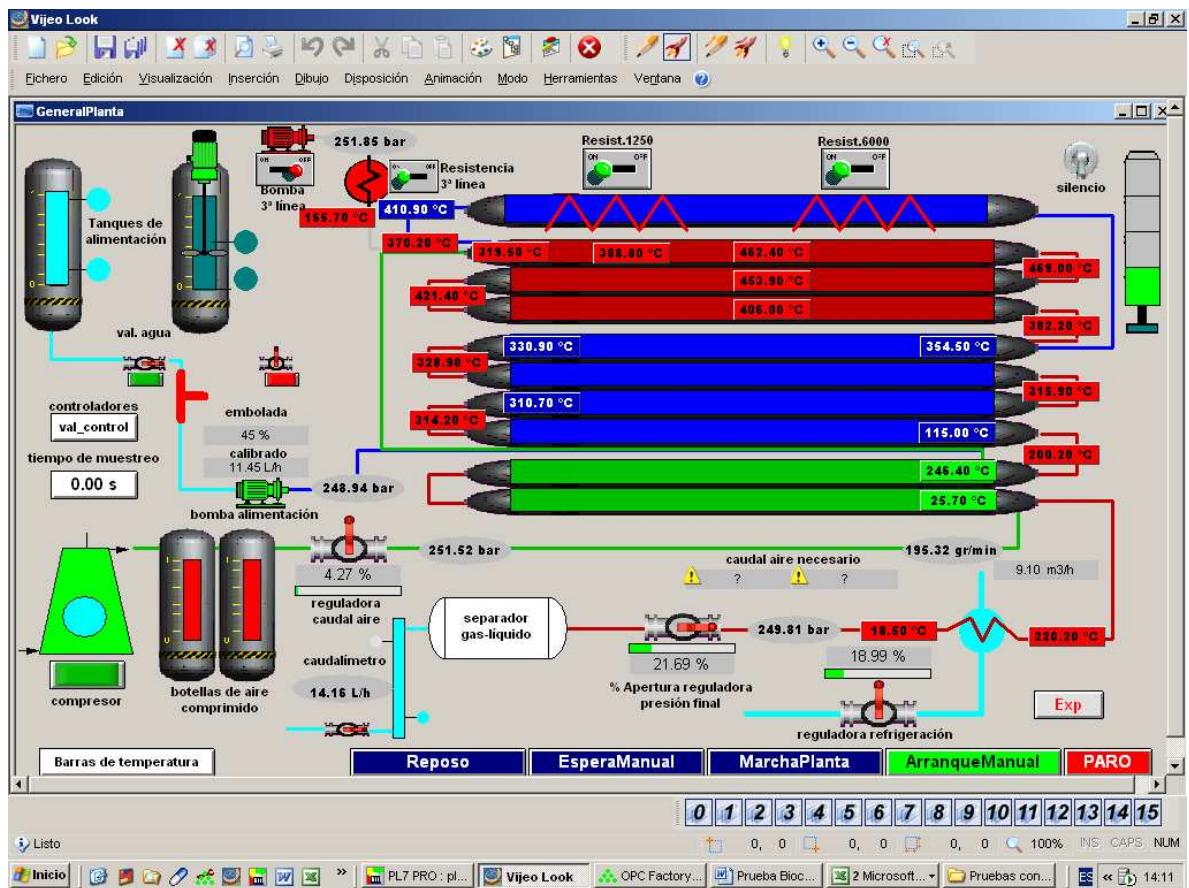


Figura 54. Pantalla SCADA de control y adquisición de datos.

3. 3. 3. 3. 4. ELEMENTOS DE SEGURIDAD

Dado lo extremo de las condiciones de operación en lo que se refiere a presión y temperatura, se ha dotado a la planta de numerosas medidas de seguridad. Éstas se describen a continuación.

Panel de seguridad

La planta está situada en el interior de un espacio rodeado de cuatro paneles de cristal de seguridad (cristal antibalas 6+6). Uno de los paneles de cristal hace puerta corredera, por donde se accede a la planta. Durante el funcionamiento de la planta no es posible acceder a la misma, ya que existe una parada de emergencia programada con la apertura de la puerta de acceso. Además, se cuenta con paneles de metacrilato en la parte superior de la instalación que protegen de posibles proyecciones que pudieran originarse.

Discos de ruptura

La instalación está protegida de sobrepresión por cuatro discos de ruptura, cuya ubicación queda registrada en la figura 36. Los puntos donde es más probable un aumento de presión se encuentran en el reactor, pero los discos de ruptura no pueden ser instalados en el mismo por tener que ubicarse en puntos sin elevada temperatura. Los discos son de la casa AUTOCLAVE 3/16 F Standard, tarados a 340 bar.

Protecciones eléctricas

El cuadro eléctrico proporciona protección ante sobretensiones, sobreintensidades y contactos indirectos. Para ello, el circuito está dividido en varias ramas, estando cada una de ellas protegida por un interruptor diferencial y otro magnetotérmico, diseñados según la carga que vaya a soportar cada rama de la instalación.

Protecciones de software

Posee programadas paradas de emergencia en diversas situaciones. Las situaciones que se han tenido en cuenta para la activación de las alarmas son las siguientes:

- 1.- Aumento de la temperatura en cualquier punto de la instalación por encima de los 600°C.
- 2.- Aumento de la presión en cualquier punto de la instalación por encima de los 280 bar.
- 3.- Disminución rápida de la presión (por rotura de un disco de ruptura).
- 4.- Temperatura tras el último enfriador superior a 50°C.
- 5.- Vaciado de los tanques de alimentación.
- 6.- Apertura de la puerta de acceso al sistema.

En todos los casos se procederá a la parada total de la planta, que tiene un protocolo definido y que lleva a cabo el software programado en el autómata. El proceso consiste fundamentalmente en el apagado de los motores y las resistencias de precalentamiento, la apertura de las electroválvulas, esperar al enfriamiento y despresurización del sistema y posteriormente la limpieza de la planta, haciendo pasar agua impulsada desde la bomba.

También se cuenta con unas señales visuales y sonoras previas a la parada total de la planta, permitiendo la acción de emergencia para paliar las deficiencias del sistema, si esto es posible. Estas señales se activan cuando las temperaturas sobrepasan los 580°C o las presiones son mayores de 270 bar, así como si la temperatura final es mayor de 45°C.

3. 3. 3. 3. 5. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN

3. 3. 3. 3. 5. 1. PROTOCOLO ENCENDIDO DE LA PLANTA PILOTO

Para poner en marcha la planta piloto de forma segura y estable deben seguirse los siguientes pasos:

1. Se enciende el interruptor general (situado en el cuadro eléctrico) y el ordenador.

2. Se carga el programa PL7 PRO, se abre la aplicación correspondiente a la planta piloto y se conecta el ordenador con el autómatas. A continuación se pasa a estado RUN.
3. Se carga el programa Vijeo Look y se abre el proyecto de control de la planta, seleccionando el estado Arranque Manual.
4. Se abre el depósito del agua manualmente y a continuación mediante la electroválvula correspondiente, asegurándose previamente que la línea se encuentra purgada.
5. Se enciende la bomba y se sitúa de forma manual al 90% de embolada, se espera a que todo el sistema se encuentre lleno de agua y se elimine todo el aire, para lo cual se espera a obtener tres medidas consecutivas semejantes en el medidor de caudal.
6. Se disminuye el porcentaje de embolada hasta el valor correspondiente para obtener el caudal deseado, y se espera de nuevo dos medidas de caudal semejantes para comprobar que se ha alcanzado un caudal constante.
7. A continuación se comienza a subir la presión al sistema, cerrando progresivamente la válvula reguladora de presión, para ello se introduce en el PID correspondiente un valor de referencia, por ejemplo, 50 bar y se sitúa en la posición auto para que de forma automática se alcance dicha presión. Una vez estabilizada se vuelve a aumentar la presión introduciendo en el PID un nuevo valor de referencia, por ejemplo, 75 bar, así sucesivamente hasta alcanzar los 200 bar aproximadamente.
8. Paralelamente se puede encender el compresor, para ello se pulsa sobre el compresor en la pantalla del ordenador y se espera a que en el propio compresor aparezca “Marcha Automática. Listo para arranque” y en ese momento se pulsa sobre la tecla de encendido en el propio compresor.

9. Una vez alcanzada la presión de 200 bar aproximadamente en el sistema, se procede a inyectar aire para ello, se abre la válvula reguladora de caudal de aire pulsando sobre el correspondiente icono en la pantalla del ordenador y en la pantalla del PID correspondiente se introduce un valor del 1,5% de apertura de la válvula y se mantiene en manual. Este porcentaje equivale al mínimo caudal posible de aire que es posible regular (40 g/min).
10. Cuando se comprueba que la presión comienza a estabilizarse en torno al valor expresado en la referencia, se termina de ajustar la presión del sistema en los 250 bar requeridos para llevar a cabo las pruebas.
11. Una vez alcanzada dicha presión se sitúa la señal de consigna del caudal de aire en el valor deseado y se cambia a Automático, para que de forma automática se controle dicho caudal.
12. En este punto se comienza a calentar el sistema; para ello se enciende el contactor de las resistencias para encenderlas y en la pantalla de PID correspondientes situamos una señal de consigna de 500°C y Automático, de manera que en el punto de unión de las distintas corrientes justo a la entrada del reactor se alcance los 400°C aproximadamente que se requiere para realizar las distintas pruebas que se llevaran a cabo.
13. Una vez que la corriente de salida del sistema tenga una temperatura superior a 30°C, es necesario abrir la refrigeración; para ello se sitúa en Manual un 20-30% de apertura de la válvula correspondiente.
14. En el momento en que se alcancen todas las condiciones óptimas para la prueba en cuestión se procede a abrir la línea de residuo, cerrando seguidamente la de agua, y se inicia la prueba.
15. Se espera a que se alcance el estado estacionario en el sistema, es decir, estabilidad en los valores de las variables medidas, ello suele tardar aproximadamente 40-50 minutos. Durante todo este tiempo, se recogen los

datos de presión, caudales y temperaturas durante la realización de la prueba en el servidor de datos que se activa al inicio de la prueba.

16. Una vez se supone alcanzado el estado estacionario, de forma manual, se procederá a la toma de varias muestras líquidas a la salida del sistema, espaciadas en el tiempo y a la medición del caudal (en el caso de la tercera línea dicho caudal será medido empleando el método absoluto, es decir, mediante la diferencia de pesos mediante una balanza en un tiempo determinado). El caudal de gas no puede ser medido ya que la fase gaseosa sale prácticamente a presión atmosférica. Las muestras gaseosas se analizarán mediante un analizador de gases situado a la salida del separador gas-líquido.
17. Una vez tomadas las muestras suficientes, puede procederse a modificar alguna de las variables de operación para realizar una nueva prueba, para lo cual será necesario volver a esperar que se alcance el estado estacionario.

3. 3. 3. 3. 5. 2. PROTOCOLO APAGADO DE LA PLANTA PILOTO

18. Una vez concluida la serie de pruebas se procede a abrir la línea de agua y se cierra la de residuo, para comenzar la limpieza del sistema.
19. Se apagan las resistencias.
20. Al no continuar entrando residuo, dejará de generarse calor por reacción del mismo, de modo que gradualmente la temperatura en el sistema irá disminuyendo. Para ayudar a este enfriamiento se puede aumentar (manualmente) el caudal de líquido que suministra la bomba. El sistema sigue a presión hasta que la temperatura baje suficientemente y el agua limpie el sistema. A la vez se introducirá agua mediante la 3^o línea para proceder a su limpieza también.

21. Se disminuye la presión gradualmente a intervalos de 50 bar. Cuidando que la presión sea siempre mayor a la presión de vapor del agua a la temperatura que se encuentre el sistema en cada momento.
22. Se apaga la línea de aire.
23. Se espera hasta que se comprueba que del sistema sale agua limpia, sin ningún tipo de restos de residuo.
24. Se apaga la bomba.
25. Se cierra el agua de refrigeración.
26. En el ordenador, se cierra el programa Vijeo Look y en el PL7 PRO se pasa a STOP y posteriormente a desconectar. De esta forma se desconecta el autómeta y se procede a apagar dicho programa y el ordenador.

3. 4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS REALIZADAS

Los principales análisis que se han realizado en las distintas pruebas llevadas a cabo fueron:

- Muestras Líquidas: DQO, COT, pH, fenol.
- Muestras Gaseosas: CO, H₂, CO₂, O₂, N₂ y CH₄.

A continuación se describen los métodos de análisis utilizados para la determinación de los parámetros indicados:

3. 4. 1. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Este parámetro es indicativo de la cantidad de materia orgánica oxidable presente en el medio y resulta de gran interés conocer su evolución, pues indica el alcance del proceso y el grado de depuración conseguido.

El análisis se llevó a cabo según el método del dicromato (APHA & col, 1990). El método consiste en introducir 2 ml de la disolución acuosa cuya DQO se quiere determinar en viales conteniendo un reactivo oxidante y la adición de una punta de espátula de sulfato de mercurio (II), para evitar posibles interferencias de haluros.

El reactivo oxidante está formado por dicromato potásico 0,5 N, disuelto en una mezcla del 50 % de ácido sulfúrico y 50 % ácido ortofosfórico. Esta solución oxidante incluye, además, sulfato de plata que actúa como catalizador de la reacción.

Se introducen los viales en un termoreactor MERCK TR 205, dotado de temporizador y control automático de temperatura, donde se mantienen a 148°C durante dos horas. Posteriormente se determina el exceso de dicromato potásico presente en el vial por espectrofotometría (absorbancia a $\lambda = 584$ nm), en un espectrofotómetro Nanocolor, modelo PF-11.

Este método es válido para muestras con DQO inferiores a 5000 mg O₂/l, por lo que las muestras con un mayor contenido de materia oxidable han de diluirse previamente con agua desionizada.

El método espectrofotométrico requirió una calibración previa con patrones de DQO conocida. En la figura 55 se presenta la representación gráfica de la recta de estandarización. Los patrones se basaron en disoluciones de glucosa de una concentración adecuada para dar la DQO requerida, cubriendo el rango de DQO utilizado en los experimentos.

Los resultados de la calibración muestran la linealidad de la respuesta en el mencionado rango. Los resultados se expresan como mg de oxígeno necesarios para oxidar completamente un litro de muestra (mg O₂/l).

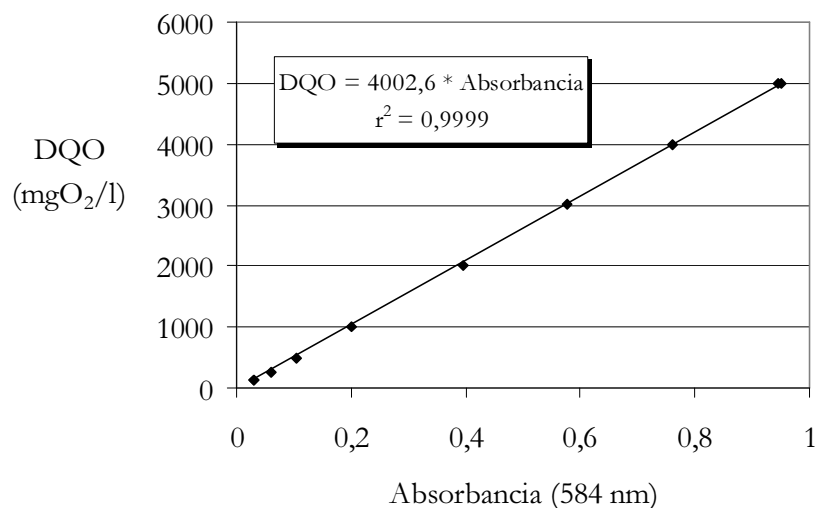


Figura 55. Recta de estandarización para la DQO por el método espectrofotométrico.

3. 4. 2. Análisis del efluente gaseoso

Este análisis es necesario para estimar la evolución de los gases producidos durante la oxidación o gasificación, para realizar los balances de carbono en los procesos y para verificar la permanencia de oxígeno en exceso al finalizar la reacción, en el caso de la oxidación.

En el caso de las pruebas realizadas en el equipo discontinuo, las muestras gaseosas son tomadas on-line una vez concluida cada prueba y alcanzada la temperatura ambiente. En las pruebas realizadas en el equipo continuo, los análisis de la composición gaseosa se realizan mediante pinchazos manuales en el cromatógrafo de gases. Mientras que la composición de la fase gaseosa producida en los experimentos llevados a cabo a escala de planta piloto se analiza mediante el empleo de un analizador de gases (apartado 3.3.2.11. de *Material y Métodos*).

Para los análisis a escala de laboratorio se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 PLUS. En cada determinación se inyectó una muestra de 1 ml.

El cromatógrafo utiliza dos columnas en serie conectadas por una válvula neumática de seis vías, con el objeto de conseguir la separación adecuada de CO y CO₂ en un mismo análisis. La primera columna es la Porapak-Q y la segunda un tamiz molecular.

Las condiciones del método cromatográfico empleado, incluyendo los eventos de accionamiento de las válvulas neumáticas se indican en la tabla 7.

Condiciones de inyección		
Temperatura del inyector	120°C	
Tipo de inyección	Automática ó manual, por accionamiento neumático con aire sintético (1,5 bar)	
Condiciones del horno		
Gas portador	Helio	
Presión de gas portador en cabeza de columna	380 – 400 kPa	
Método	Temperatura inicial	55°C
	Tiempo inicial	6 min
	Rampa de Temperatura	15°C /min
	Temperatura final	160°C
	Tiempo final	1 min
Tiempo total análisis cromatográfico	14 min	
Condiciones del detector		
Tipo de detector	Conductividad térmica (TCD)	
Temperatura del detector	225°C	
Condiciones de accionamiento de válvulas neumáticas (válvula 6 vías)		
Tiempo (min)	Parámetro	Set Point
0	Polaridad (-)	On
0	Valve 2	Off
0,1	Valve 1	On
2,6	Polaridad detector (-)	Off
2,7	Valve 2	On
4	Valve 2	Off

Tabla 16. Método cromatográfico para el análisis de la fase gaseosa.

Para el calibrado del equipo se utilizó un gas de ensayo de composición conocida (tabla 17) de H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ y CO (suministrado por Abelló Linde, S. A.).

En la figura 56 se muestra el cromatograma típico correspondiente a una prueba de gasificación, y en la tabla 87 se recoge la concentración de cada componente en el gas patrón, tiempos de retención y factores de respuesta.

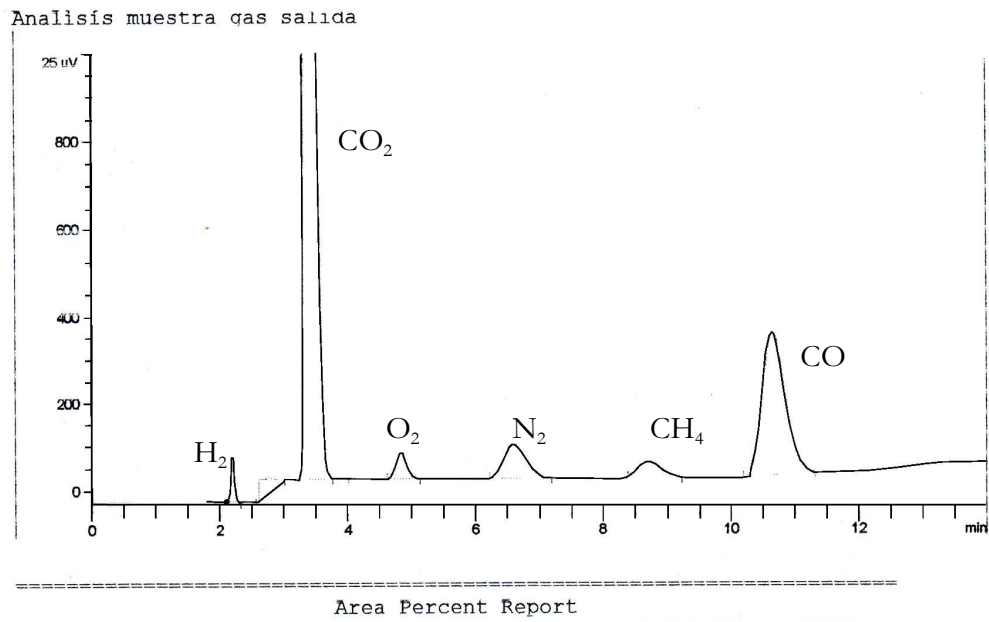


Figura 56. Cromatograma de gases típico en una prueba de gasificación.

Componente	Tiempo Retención (min)	Concentración patrón, %	Factor Respuesta ($\times 10^6$)
Hidrógeno	2,19	30	120057
Dióxido de Carbono	3,37	15	1167
Oxígeno	4,83	2	1381
Nitrógeno	6,59	28	1297
Metano	8,71	20	1538
Monóxido de Carbono	10,65	5	1097

Tabla 17. Datos de los gases patrón empleados.

3.4.3. Determinación de la concentración de fenol por cromatografía gaseosa

La puesta a punto de la planta piloto se realizó con una serie de experimentos de oxidación del fenol, por ello es necesario poder analizar la concentración de fenol en las distintas muestras recogidas en dichos experimentos, así como en la alimentación. Para determinar esta concentración se ha empleado la cromatografía gaseosa. En concreto, empleamos un método existente, que había sido puesto a punto para la determinación de ácidos grasos carboxílicos libres volátiles (C₂-C₇) y no volátiles (C₈-C₂₀), en el cual acortamos el tiempo total de análisis necesario en función del tiempo de retención en el cual aparece el fenol, reduciendo para ello la temperatura final del cromatograma. Este análisis se realiza en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 PLUS. Se utilizó una columna capilar de 15 metros de longitud y 0,53 milímetros de diámetro interno y con relleno Nukol de 0,50 μm de espesor de película (Supelco). Se utilizó un detector de ionización a la llama (FID). El volumen de muestra inyectado es de 0,5 μL. Las condiciones del método cromatográfico empleado se muestra en la tabla 98.

Condiciones de inyección	
Temperatura del inyector	250°C
Tipo de inyección	Directa, sin división (splitless)
Volumen de muestra inyectado	0,5 µL
Condiciones del horno	
Gas portador	Hidrógeno
Caudal gas portador	20 ml/min (presión en cabeza de columna = 30 kPa)
Método	Temperatura inicial Rampa de Temperatura Temperatura final
	110°C 8°C /min 145°C
Tiempo total análisis cromatográfico	4,38 min
Condiciones del detector	
Tipo de detector	Ionización a la llama (FID)
Gases del FID	Aire sintético Hidrógeno
	Presión = 3 bar Presión = 1 bar
Gas auxiliar	Helio
	Presión = 4 bar
Temperatura del detector	250°C

Tabla 18. Método cromatográfico para el análisis del fenol.

Para llevar a cabo la calibración del método cromatográfico se preparó patrones de fenol de concentraciones conocidas. Se realizó una calibración a 6 niveles, realizando cada medida por cuadruplicado.

En la figura 57 se recoge la recta de calibrado obtenida para el fenol.

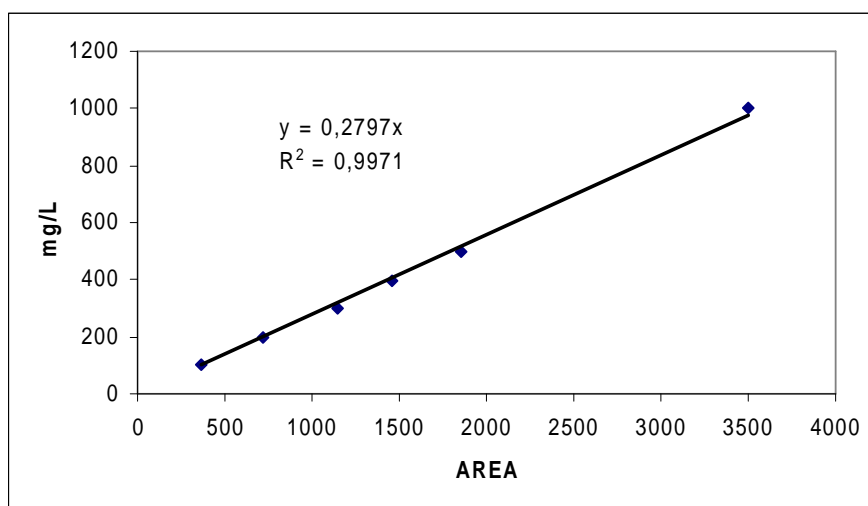


Figura 57. Recta de calibrado para la determinación de fenol por cromatografía gaseosa.

3. 4. 4. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

Este parámetro es representativo de la cantidad de materia orgánica presente en un agua. Se ha empleado en las pruebas de oxidación de vinazas realizadas en el dispositivo en continuo para realizar los balances de carbono al sistema.

Se utilizó un analizador de carbono orgánico total Shimadzu TOC-5050A, de acuerdo con el método normalizado de combustión-infrarrojos (5310B, métodos normalizados de la APHA-AWWA-WPCF, 1990).

El valor de carbono orgánico total se obtiene por diferencia entre la cantidad de CO_2 desprendido de la oxidación completa de la muestra a 685°C (Carbono Total, TC) y el CO_2 desprendido del tratamiento ácido de la muestra con ácido fosfórico (Carbono Inorgánico, IC).

3. 4. 5. Determinación potenciométrica del pH

Puesto que se forman ácidos durante ambas reacciones, resulta interesante conocer al menos el pH final de la reacción y comparar los resultados obtenidos con diferentes condiciones de operación.

Se ha empleado un pH-metro 2002 (Crison) de alta resolución calibrado diariamente con soluciones tampón de pH 7.02, 4.00 y 2.00. Además dispone de una sonda de temperatura, que realiza la compensación automática de la misma.

3. 4. 6. Análisis elemental

El análisis elemental de un compuesto permite conocer los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que dicho compuesto posee. Este análisis se ha empleado para caracterizar los residuos a tratar en este trabajo de investigación y el producto sólido que se obtuvo en una de las pruebas realizadas en el equipo discontinuo.

Dicho análisis se ha realizado en el Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz (SCCYT), donde existe un analizador elemental CHNS-932 de la marca LECO.

La precisión del analizador elemental sobre un rango de 2 mg de muestra es de 0,001 a 100% para el carbono; 0,1 a 100% para el hidrógeno; 0,01 a 100% para el nitrógeno y de 0,01 a 100% para el azufre.

3. 4. 7. Microanálisis mediante microscopía electrónica (Análisis SEM con EDX)

El microscopio Electrónico de Barrido (SEM) es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficies a alta resolución mediante imagen, así como determinar paralelamente, mediante microanálisis de Rayos X, los elementos

químicos presentes en la muestra, cuantificarlos y plasmar en imagen la distribución de los mismos en la superficie de la muestra.

En el microanálisis de RX se detectan y analizan los RX característicos que se producen al impactar el haz electrónico con la muestra. La radiación X características de cada elemento, se caracteriza por presentar energías (análisis EDX) y longitudes de onda (análisis WDX) determinadas.

Cuando un electron del haz impacta con un electron de la muestra lo expulsa de la capa. Los electrones del haz son poco energicos por lo que aportan información solamente de la capa superior. Un electrón de otra capa ocupa la vacante produciendo una perdida de energia en forma de RX caracteristico.

Este análisis se ha realizado en el SCCYT de la Universidad de Cádiz a las muestras de vinazas que se emplearán como alimentación de los procesos en estudio en esta Memoria.

3. 4. 8. Determinación del Calor de Combustión

El análisis del Poder Calorífico Superior (PCS) permite conocer el máximo calor producido en la reacción de combustión. Este análisis se ha realizado a la taladrina Biocut35 en estudio.

Dicho análisis se realizó en a la Planta Cementera de HOLCIM en Jerez de la Frontera (Cádiz), donde existe una bomba calorimétrica Isoperibólica *PARR 6300 Calorimeter*. Previamente a este análisis se determinó la humedad de la muestra en estudio mediante un valorador Karl Fischer Methrom, modelo *784 KFP Titrino* y mediante un cromatógrafo LECO, modelo SC-144DR se determinó el porcentaje de C y S de la muestra en cuestión. Se necesita saber el % C para determinar si se hará necesario utilizar una pastilla de Benzoico (muestras con un ≈ 15 % C pueden combustionar por sí solas en la bomba calorimétrica y no necesitan la adición de benzoico). Por otro lado, el S influye negativamente en la medida del PCS.

3. 5. SOFTWARE DE SIMULACIÓN “PROSIM PLUS”

ProSim Plus es un software de ingeniería de procesos que realiza cálculos de balances de materia y energía para una amplia gama de procesos industriales. Se utiliza en el diseño, así como en el funcionamiento de las instalaciones existentes para la optimización de procesos, la detección de problemas y desarrollo de soluciones.

ProSim Plus tiene muchas aplicaciones en industrias como la química, farmacéutica, petroquímica, tratamiento de gases, refinerías, química especializada, y en empresas de ingeniería. El amplio paquete termodinámico que posee y su arquitectura flexible permiten la representación de una amplia gama de sistemas.

ProSim Plus es un software fácil de usar, que permite la modelización de muchos procesos industriales gracias a diferentes operaciones unitarias y sistemas de reacción que incluye.

Por lo tanto, los principales objetivos de esta herramienta son:

- Resolver las ecuaciones de los balances de materia y energía para diferentes operaciones unitarias.
- Calcular caudal, composición, temperatura, presión de las corrientes presentes en el sistema.
- Optimizar las condiciones de funcionamiento del proceso.

La simulación del proceso químico requiere conocimientos:

- De los compuestos del sistema.
- La evolución de las propiedades termodinámico y de los equilibrios de fases.
- Del esquema de las reacciones y de los parámetros cinéticos de la reacción.
- Del diagrama de flujo.
- De las propiedades geométricos y condiciones operatorias de los equipos a estudiar.

En la figura 58 se presenta la pantalla principal del simulador, en la cual se encuentran señaladas los distintos menús, la zona donde se representa el diagrama de flujo empleado en el estudio y en la parte inferior aparecen recogidos los datos de las diferentes corrientes y conexiones del proceso.

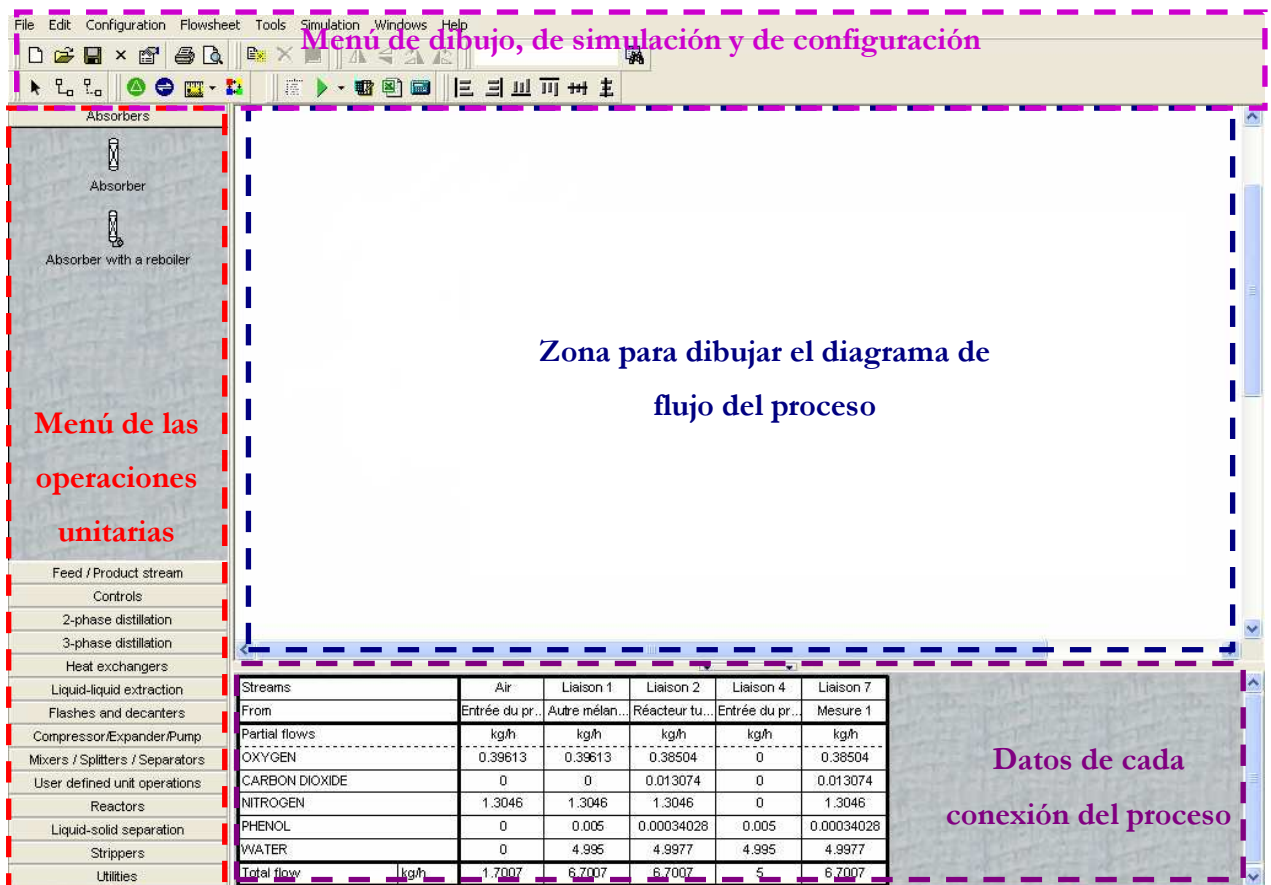


Figura 58. Pantalla principal del software Prosim Plus.

En la figura 59 se presenta un diagrama de flujo sencillo para poder estudiar el comportamiento de un reactor tubular. La leyenda de cada componente presente en este diagrama de flujo se muestra en la tabla 19.

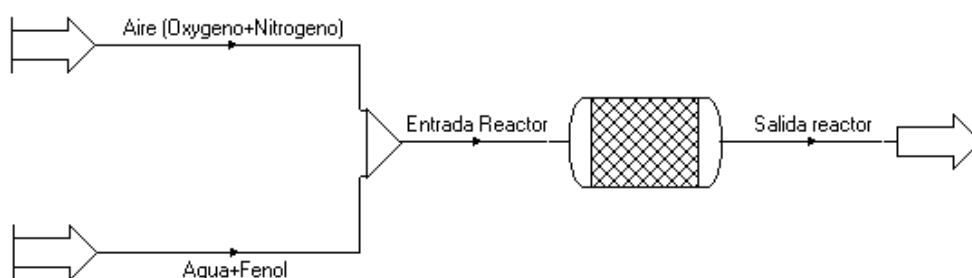


Figura 59. Pantalla de Prosim Plus para estudiar un reactor tubular.

Leyenda	
Dibujo	Descripción
	Entrada
	Salida
	Mezclador
	Reactor Tubular

Tabla 19. Tabla de componentes empleados en el diagrama de flujo en Prosim Plus.

Cada módulo (Entrada, Reactor...) necesita una configuración (presión, temperatura, geometría...). En el caso del reactor, los parámetros a introducir son la geometría del reactor y el modo de operación del mismo. Para la reacción los parámetros cinéticos, la estequiometría de la reacción y los órdenes parciales de los compuestos son necesarios.

Para la entrada de las corrientes de alimentación se necesita introducir cuatro parámetros principalmente:

- temperatura,
- presión,
- composición,
- y caudal.

En la figura 60 se presentan las distintas pantallas empleadas para definir la corriente de residuo, en el caso del oxidante las pantallas son similares.

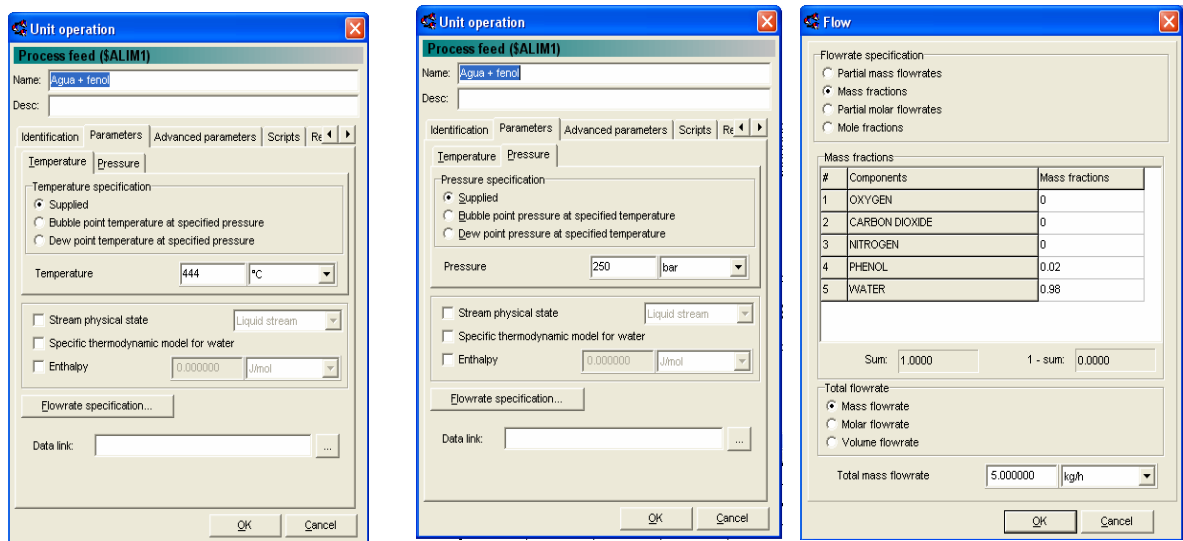


Figura 60. Pantallas empleadas para la definición de las diferentes corrientes presentes en el proceso en estudio.

El software Prosim Plus permite realizar el estudio de dos formas diferentes, por un lado se pueden introducir datos manualmente e ir modificándolos hasta obtener el resultado deseado o se pueden emplear los módulos de control y de manipulación de corriente. En la figura 61 se representa el mismo diagrama de flujo empleado para el estudio de un reactor tubular empleando los módulos de control. La leyenda de cada módulo aparece recogida en la tabla 20.

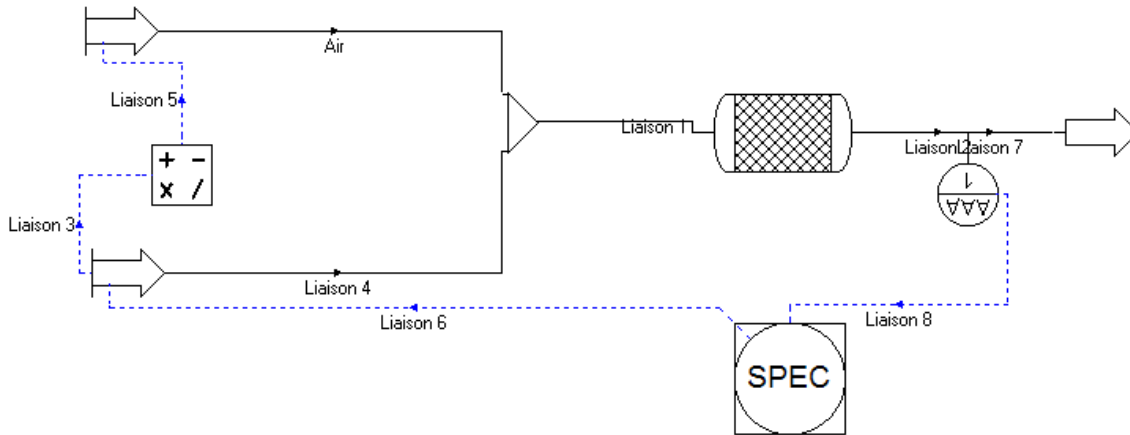


Figura 61. Diagrama de flujo para el estudio de un reactor tubular empleando los módulos de control y de manipulación de corrientes.

Leyenda	
Dibujo	Descripción
	Sensor: Permite realizar medidas de presión, temperatura, composición, caudal...
	Gestor de obligación: permite obtener el valor deseado mediante iteraciones
	Corriente de información
	Manipulador de información (adición, multiplicación...)

Tabla 20. Tabla de módulos de control y manipulador de corrientes empleados en el diagrama de flujo en Prosim Plus.

En el módulo de configuración del reactor tubular, “PROSIM PLUS” propone cuatro posibilidades:

- “Fixed temperature profile inside the reactor”
- “Fixed wall temperature of the reactor”
- “Adiabatic operating conditions”
- “Heat Exchange with a service fluid”

Las dos últimas opciones han sido las empleadas en el presente trabajo de investigación. Como se comprobará en el apartado de *Resultados y Discusión*, el reactor presente en la planta piloto no presenta un comportamiento adiabático, y ante la imposibilidad de introducir un valor de coeficiente de transferencia de calor, es necesario elegir la opción “Heat Exchange with a service fluid”, mediante la cual se simula las pérdidas de calor presentes en el reactor a través de una corriente de aire que circula por una doble envoltura a temperatura y caudal determinados para retirar el calor necesario.

Para cada opción hay una configuración particular, pero la geometría y los parámetros de convergencia son comunes a todas las opciones. En la figura 62 se presenta la pantalla en la cual se introducen los valores de geometría del reactor.

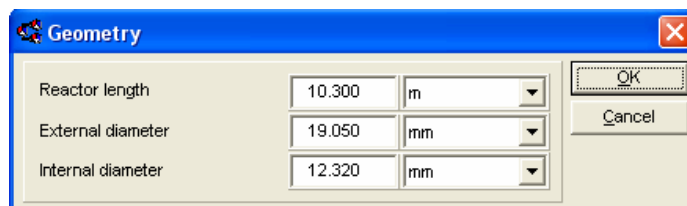


Figura 62. Pantalla del Prosim Plus en la que se definen los parámetros de geometría del reactor.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. 1. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES EN ESTUDIO

Para el presente estudio se han seleccionado residuos orgánicos industriales de alta concentración y que pueden representar a residuos de tipo oleoso y de biomasa. En concreto se han aplicado los procesos hidrotérmicos a taladrinas y vinazas.

4. 1. 1. CARACTERIZACIÓN DE LA TALADRINA SEMISINTÉTICA

La taladrina seleccionada se empleaba en la factoría DELPHI AUTOMOTIVE SYSTEMS, empresa que se encontraba ubicada en Puerto Real (Cádiz) dedicada a la fabricación de piezas metálicas y, en consecuencia, empleaba a diario grandes cantidades de taladrinas para llevar a cabo las operaciones concretas (corte, taladrado, etc.) en las máquinas de mecanizado. Para la realización del presente estudio se empleó una taladrina semisintética obtenida diluyendo en agua un fluido de corte comercial. Esta taladrina fue preparada expresamente para este estudio y no había sido usada previamente en ninguna máquina, ya que se comprobó en un estudio previo del grupo de investigación (Sánchez-Oneto, 2005) que ello no afecta de manera significativa.

La elección de este tipo de residuos se realizó teniendo en cuenta la cercanía de nuestra Facultad con dicha factoría y los grandes problemas que producen este tipo de aguas residuales en su tratamiento para conseguir los requerimientos exigidos por la legislación para su vertido. Aunque se produjo el cierre de la factoría durante la realización del presente trabajo de investigación, los resultados recogidos en la presente Memoria son aplicables a los vertidos que siguen produciéndose en las restantes factorías que la empresa posee en otros países y en otras empresas dedicadas al mecanizado, las cuales son muy abundantes, por ejemplo, en España en el País Vasco.

Cada empresa emplea distintos tipos de fluidos de corte dependiendo de la operación en concreto a la que se va a ver sometida la pieza metálica y/o la máquina que la realiza. No obstante, de entre todos los fluidos de corte, los más

usados por la factoría estudiada corresponden a los de tipo semisintéticos, y dentro de éstos, las formulaciones comerciales más usadas en los últimos años han sido el SERVOL 2GM, taladrina semisintética suministrada por la empresa Brugarolas, S. A., y el BIOCUT 35, taladrina semisintética suministrada por la empresa Houghton, S. A. Concretamente, en 2004 el Servol 2GM lo usaban unas 60 máquinas y el Biocut 35 unas 11 máquinas aunque esta proporción se estaba invirtiendo en los últimos años por el Boro del Servol 2GM .

Nuestro grupo de investigación realizó unos estudios previos sobre una taladrina sintética, cuya formulación química representaba a la composición del Servol 2GM pero de forma algo más simplificada (Portela, 2000). Posteriormente se realizó el estudio del Biocut 35 (Sánchez-Oneto, 2005), el cual es el fluido de corte que más se usa después del Servol 2GM. En ambos trabajos, se realizó un estudio cinético a escala de laboratorio y se demostró la viabilidad técnica del proceso de oxidación hidrotérmica a escala de laboratorio de las taladrinas seleccionadas. En la presente Tesis Doctoral se amplía el estudio de oxidación supercrítica de taladrinas a escala de planta piloto.

4. 1. 1. 1. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DEL BIOCUT 35

De las dos taladrinas seleccionadas, se decide ampliar el estudio a escala de planta piloto del Biocut 35, ya que esta taladrina que cada vez estaba siendo más usada, es más refractaria a la oxidación supercrítica y por lo tanto, más difícil de oxidar.

La información acerca de la composición exacta de los fluidos de corte no está disponible pues la empresa suministradora no la hace pública. En el anexo I, se muestra la información suministrada en la *Nota Técnica* por la empresa HOUGHTON IBÉRICA S.A. sobre las características de tipo técnico del Biocut 35. Asimismo, en el anexo II se muestra la *Hoja de Datos de Seguridad* de dicho fluido de corte. La única información de que disponemos, a priori, acerca de la composición química del Biocut 35 es que es un fluido de corte de tipo semisintético, y que contiene aceites minerales, tensioactivos aniónicos y no iónicos, ésteres sintéticos, estabilizadores y agua, pero no se detallan los

porcentajes en que participan cada uno de estos compuestos ni tampoco de los componentes exactos incluidos en su formulación.

Aunque sería interesante disponer de dicha información, ésta no es prioritaria ya que el avance de las reacciones de oxidación y gasificación en residuos complejos se determina empleando parámetros globales de medida de la carga orgánica como pueden ser la Demanda Química de Oxígeno, DQO, y/o el Carbono Orgánico Total, COT, además de la composición de la fase gaseosa obtenida tras el tratamiento.

Como es habitual, la empresa suministra el fluido de corte Biocut 35 como concentrado para ser emulsionado “in situ” en agua. La composición del fluido de corte empleado para la obtención de taladrinas no responde a una fórmula química concreta, ya que es un producto químico mezcla de aceites y una gran diversidad de aditivos. En este sentido, resulta de gran interés conocer la DQO, cuyo valor representa la cantidad de oxígeno que es necesaria para oxidar por vía química la materia orgánica que tiene una cierta cantidad de este producto. Esta relación, expresada por ejemplo como mg O₂/mg taladrina a la que denominaremos DQO_m, resulta de gran utilidad para conocer la cantidad estequiométrica de oxidante que se necesita en cada prueba y poder calcular la cantidad de oxidante que debe adicionarse para mantener un exceso de oxígeno determinado.

Esta relación se obtuvo en el estudio anteriormente nombrado, realizado por Sánchez-Oneto (2005). Para obtenerlo, se procedió a preparar varias disoluciones de concentración conocida, preparadas por gravimetría directa del fluido de corte en su forma concentrada, sobre los viales, a las cuales se les determinó su DQO por el método del dicromato descrito en *Material y Métodos*. El valor promedio de la DQO_m, con un intervalo de confianza del 95% para el Biocut 35 obtenido es el siguiente:

$$DQO_m = 2,264 \pm 0,041 \frac{mg O_2}{mg Biocut35} \quad (23)$$

La ventaja que tiene este parámetro es que permite calcular la cantidad del fluido de corte concentrado que se tiene que añadir para preparar una emulsión de una DQO (mg O₂/l) requerida.

En dicho estudio se realizó posteriormente el análisis elemental en el Servicio Central de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz (SCCYT), el cual permite conocer los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que el fluido de corte en estudio posee. Los resultados se muestran en la tabla 21.

Fluido de corte	% C	% H	% N	% S
BIOCUT 35	70,095	16,543	0,257	0,362

Tabla 21. Análisis elemental del fluido de corte empleado para la obtención de taladrinas semisintéticas Biocut 35, expresado como porcentaje en masa.

Para el Biocut 35 el porcentaje de carbono se encuentra en torno al 70%, mientras que el contenido en nitrógeno es tan sólo de un 0,3%. Esto corrobora la información de la *Nota Técnica* del Biocut 35 (anexo I) en la que se indicaba que este fluido de corte en su formulación química está exento de aminas, que es uno de los aditivos que se suelen usar como inhibidores de la corrosión, pero cada vez en más desuso porque pueden generar alergias y muchas de ellas son cancerígenas para el hombre.

La suma de los porcentajes indicados en la tabla 22 no asciende al 100%. La diferencia de la suma de los porcentajes calculados hasta 100, corresponde al porcentaje del resto de elementos no identificados en el análisis. Entre ellos el más importante es el oxígeno, que está presente en la composición de estos fluidos ya que contienen distintos compuestos como agua, ésteres, etc., que poseen oxígeno en su molécula. En la tabla 22 se muestra el porcentaje de elementos no identificados en el análisis.

Fluido de corte	% elementos no identificados
BIOCUT 35	12,7

Tabla 22. Porcentajes de elementos sin identificar en el fluido de corte seleccionado.

Si se admite que de los elementos sin identificar el oxígeno es el más importante y que dicho porcentaje coincide con el porcentaje de oxígeno presente en la formulación del concentrado, tomando una base de cálculo de 100 g de fluido de corte concentrado Sánchez-Oneto presenta una posible fórmula molecular empírica para Biocut 35. En la tabla 23 se muestra dicha fórmula.

BIOCUT 35	C_{5,84}H_{16,54}O_{0,80}N_{0,02}S_{0,01}
------------------	--

Tabla 23. Fórmula molecular empírica del fluido de corte seleccionado, sobre una base de cálculo de 100g de compuesto puro.

Es importante destacar que la fórmula presentada en la tabla 23 es una fórmula empírica y simplemente representa la proporción de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre presentes en el fluido de corte empleado. Esta ecuación empírica es útil en la práctica para asignar una posible estequiometría de reacción y para estimar la entalpía de la reacción de oxidación. Para realizar los diversos cálculos se ha elegido la siguiente fórmula simplificada: C₆H₁₇O, por ello se establece la siguiente estequiometría de reacción de oxidación completa:



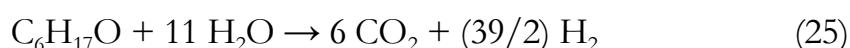
Al suponer esta estequiometría se obtiene una DQO teórica de 2,971 mg O₂/mg Biocut 35 frente a los 2,464 mg O₂/mg Biocut 35 obtenidos experimentalmente. En el caso de COT se presenta un valor de 0,685 mg C/mg Biocut 35 frente a 0,666 mg C/mg Biocut 35 experimental. La relación DQO/COT teórica resulta ser de 4,333 frente a la experimental de 3,433.

Para el cálculo del calor de reacción del Biocut 35 Cocero y colaboradores (2002) proponen una ecuación para el cálculo del calor de reacción para la oxidación hidrotérmica a $T = 400^{\circ}\text{C}$ y $P = 25 \text{ MPa}$ a partir de la fórmula molecular del compuesto. Dicha ecuación aparece recogida en el apartado de *Antecedentes Bibliográficos*. Aplicando dicha ecuación para el caso del Biocut 35 resulta un calor de reacción de $-17,3 \text{ kJ/g DQO convertida}$. A su vez se ha determinado el calor de combustión del Biocut 35 de manera experimental mediante el análisis del Poder caalífico superior realizado en la Planta Cementera de HOLCIM. En este caso se establece el siguiente valor:

$$PCS = -14,85 \text{ kJ/g DQO convertida}$$

En este caso, y dado que tanto la conversión como los caudales de taladrina se expresan a partir de medidas de concentración de DQO, el calor de reacción obtenido tendrá estas mismas unidades.

Para el proceso de gasificación del Biocut 35, suponiendo la reacción global, se obtiene la siguiente estequiometría:



A partir de esta estequiometría se obtiene una eficacia de producción máxima de hidrógeno teórica de $0,18 \text{ moles H}_2/\text{g Biocut 35}$.

4. 1. 2. CARACTERIZACIÓN DE LAS VINAZAS

Las vinazas empleadas en el presente trabajo de investigación son residuos acuosos que proceden de la destilación de vino tinto realizada en las destilerías que las Bodegas DOMECCQ posee en Tomelloso (Ciudad Real). Puesto que las vinazas, al igual que las taladrinas presentan una composición compleja, la DQO vuelve a ser un parámetro muy útil puesto que su valor representa la cantidad de oxígeno que se necesitaría para oxidar por vía química la materia orgánica que tiene una

determinada disolución. Por lo tanto, para obtener el valor de dicho parámetro a las muestras de vinazas recibidas se sometieron al análisis de DQO por el método del dicromato descrito en *Material y Métodos*. El valor promedio de la DQO, con un intervalo de confianza del 95% para la vinaza es el siguiente:

$$DQO_{\text{vinazas}} = 29,5 \pm 0,5 \frac{\text{g } O_2}{\text{l}} \quad (26)$$

Posteriormente se realizó el análisis elemental en el SCCYT de la Universidad de Cádiz. Los resultados se muestran en la tabla 24.

	% C	% H	% N	% S
VINAZAS	35,255	6,042	1,741	0,131

Tabla 24. Análisis elemental de las vinazas en estudio, expresado como porcentaje en masa.

Como se puede observar, dicho residuo presenta en torno al 35% de carbono. Sin embargo, existe más del 50% de elementos no identificados en el análisis. Por ello, se decidió realizar un microanálisis de las vinazas mediante microscopía electrónica (Análisis SEM con EDX) en el SCCYT de la Universidad de Cádiz para poder ajustar esta composición, obteniendo los siguientes elementos (figura 63).

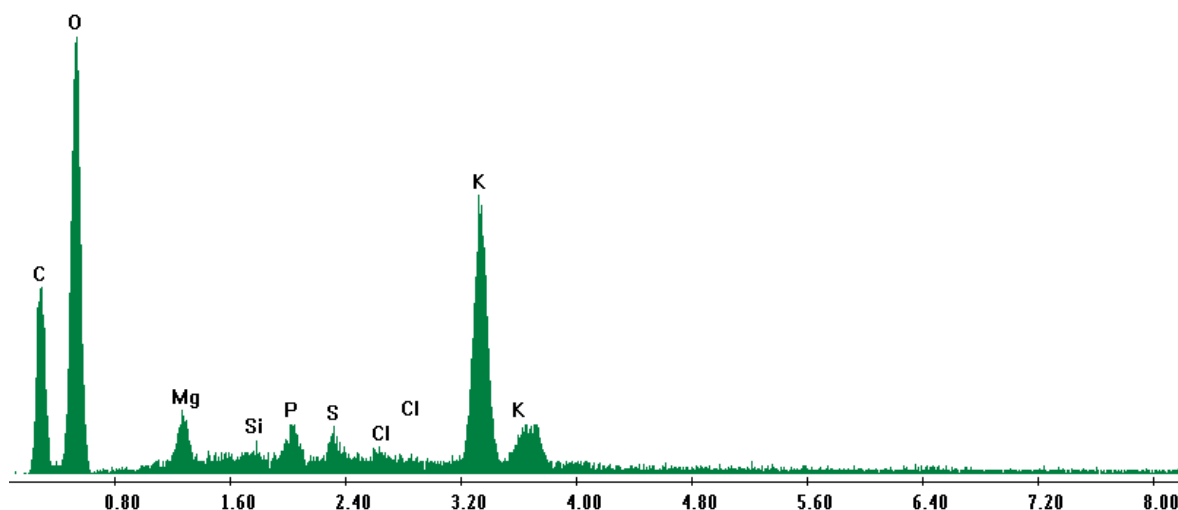


Figura 63. Análisis de las vinazas mediante Análisis SEM con EDX.

Como se puede observar el mayor porcentaje de elementos que componen las vinazas son el oxígeno (51%), el carbono (32%) y el potasio (11%). Es necesario destacar la elevada proporción de potasio, cuya presencia se debe al uso de bitartrato potásico en la elaboración del vino. El potasio es un elemento que puede favorecer el proceso de gasificación por su carácter catalítico, como ya se ha comentado en el apartado de *Antecedentes*.

Si se toma una base de cálculo de 100 g de vinazas es posible obtener una fórmula molecular empírica. En la tabla 25 se muestra dicha fórmula, en la cual J representa los elementos trazas tales como S, Mg, Ca, P, Cl y Si.

VINAZAS	$C_{2,48}H_{5,11}O_{2,98}K_{0,26}N_{0,11}J_{0,2}$
----------------	---

Tabla 25. Fórmula molecular empírica de las vinazas, sobre una base de cálculo de 100 g de compuesto puro.

De igual forma que en el caso del fluido de corte, hay destacar que la fórmula presentada en la tabla 25 es una fórmula empírica y simplemente representa la proporción de estos elementos presentes en las vinazas empleadas en

este trabajo de investigación. Simplificando la ecuación mostrada en la tabla 25 resulta: $C_8H_{20}O_{12}K$.

4. 2. PUESTA A PUNTO DE LA PLANTA PILOTO PARA LA OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

En la presente Tesis Doctoral, nuestro grupo de investigación aborda por primera vez el estudio del proceso OASC a escala de planta piloto siendo necesaria, previamente, la puesta en marcha de la planta piloto y la verificación de su correcto funcionamiento.

En el trabajo anterior del grupo (Sánchez-Oneto, 2005), se diseñó y construyó la planta piloto para llevar a cabo pruebas de OASC. En el desarrollo del presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo la puesta a punto de la planta ajustando la regulación automática de equipos y todos los parámetros de control.

4. 2. 1. OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE CONTROL DE LA PLANTA PILOTO

Para llevar a cabo el control de la planta piloto es necesario: diseñar los controladores que determinen la acción de control adecuada en cada caso, establecer las herramientas que permitan conocer los valores de las distintas variables y determinar la actuación requerida sobre el sistema. Por último, se hace necesario desarrollar una aplicación software de supervisión del proceso.

En cuanto a la medición, ya se han descrito los sensores utilizados en el apartado *Material y Métodos*. La actuación sobre el sistema también puede ser variada, desde una electroválvula con sólo dos posibles posiciones (abierta/cerrada), hasta el control de las revoluciones de una bomba, pasando por un control de potencia en una resistencia para controlar la temperatura de un fluido. En la figura 64 se presenta el esquema general del control de cualquier proceso.

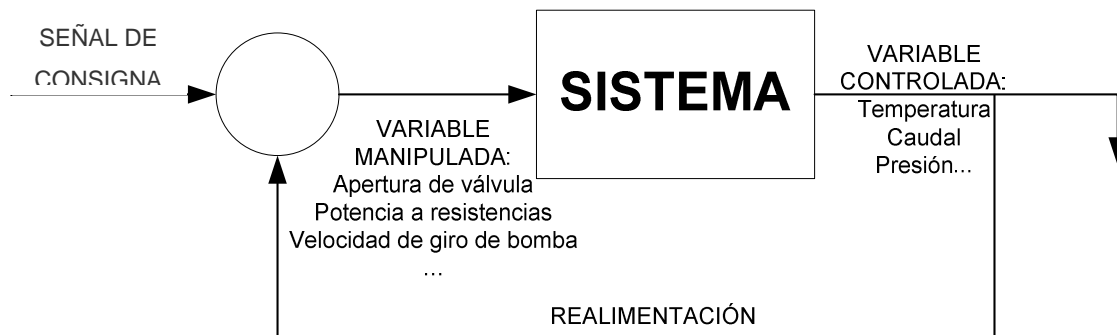


Figura 64. Esquema general del control de procesos.

Para determinar el valor necesario de la variable manipulada para que la variable controlada tome el valor de referencia o señal de consigna, es necesario lo que se denomina un controlador. En la figura 65 se muestra una comparativa del comportamiento de un sistema sin controlador y con distintos tipos de controladores frente al tiempo. Como puede observarse, la incorporación de algunos controladores, mejora sustancialmente el comportamiento del sistema en la estabilización en el valor de referencia. El control de un sistema puede hacerse de multitud de formas, atendiendo a la complejidad del sistema y a la calidad de los resultados, fundamentalmente. Puesto que el controlador tipo PID proporciona buenos resultados en la mayoría de los procesos, es el tipo de controlador que se va a emplear en el control de los equipos presentes en la planta piloto.

Por último, para la fase de supervisión del sistema de control será necesario un software específico para llevar a cabo estas funciones, y que comúnmente se conocen como SCADA (System Control And Data Acquisition). Como aparece recogido en el apartado *Material y Métodos* se emplea un SCADA asociado a Automatas Programables (PLC) desarrollado por Schneider Electric, que se llama Vijeo Look versión 2.5. Este software está preparado para trabajar con 128 variables E/S de cualquier tipo. Haciendo uso de este programa, se han diseñado algunas aplicaciones para la supervisión de la evolución de la planta, así como del control de las variables del proceso.

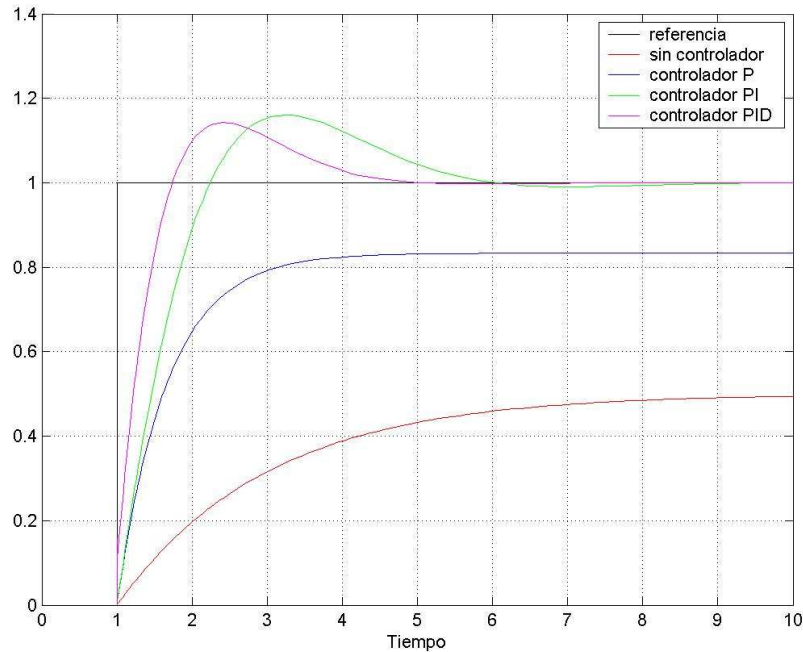


Figura 65. Comparación del comportamiento del sistema sin controlador y con distintos controladores frente a la referencia.

Para diseñar los controladores, se requiere un análisis de los sistemas que se quieren controlar. La metodología que se ha seguido ha sido caracterizar en primer lugar los equipos a controlar en la planta piloto: las electroválvulas y los precalentadores eléctricos, y posteriormente se ha procedido al diseño del controlador que se encargará de regular la apertura de la válvula correspondiente y la potencia de las resistencias, respectivamente. Para esto se emplean dos métodos, que consisten en aplicar los escalones en la entrada con el controlador en cascada activado o de manera directa imponiéndole un valor de apertura de válvula o potencia eléctrica. Del análisis de los resultados se elabora el modelo y se ajusta los parámetros del PID del controlador.

Vijeo Look es la aplicación gráfica de la supervisión del sistema de control (SCADA). Se han diseñado algunas pantallas de control en las que se pueden

llevar a cabo distintas acciones como se muestran en las figuras 67-72. El sistema cuenta básicamente con una pantalla general desde la que se accede al resto de pantallas que se han generado. El resto de pantallas tienen funciones de visualización casi exclusivamente (barras de temperatura, curvas de tendencia, etc).

La pantalla general tiene las funciones que hacen del SCADA una herramienta útil de supervisión y control de la planta piloto. Estas funciones son:

- 1.- Visualización de las magnitudes del proceso: presión, temperatura, caudal, activación.
- 2.- Envío de señal de activación/desactivación de equipos digitales.
- 3.- Envío de consignas a los controladores.
- 4.- Acceso a las distintas pantallas de visualización.

Para dotar a la pantalla de las cualidades que la capacitan para llevar a cabo estas funciones, ha sido necesario programar los objetos, utilizar las librerías del programa, etc. La idea con que se ha concebido la pantalla general y el resto de las pantallas del SCADA, ha sido centralizar toda la tarea de control en un puesto de trabajo, para poder tener capacidad de controlar cualquier equipo de la planta piloto desde un mismo puesto de trabajo. En la figura 66 se presenta la pantalla general del sistema de control y adquisición de datos de la planta piloto de OASC de la UCA, cuyo aspecto es el esquema de la planta, pues se ha querido representar todos los equipos de la planta piloto, tal y como se han descrito en el capítulo de *Material y Métodos*.

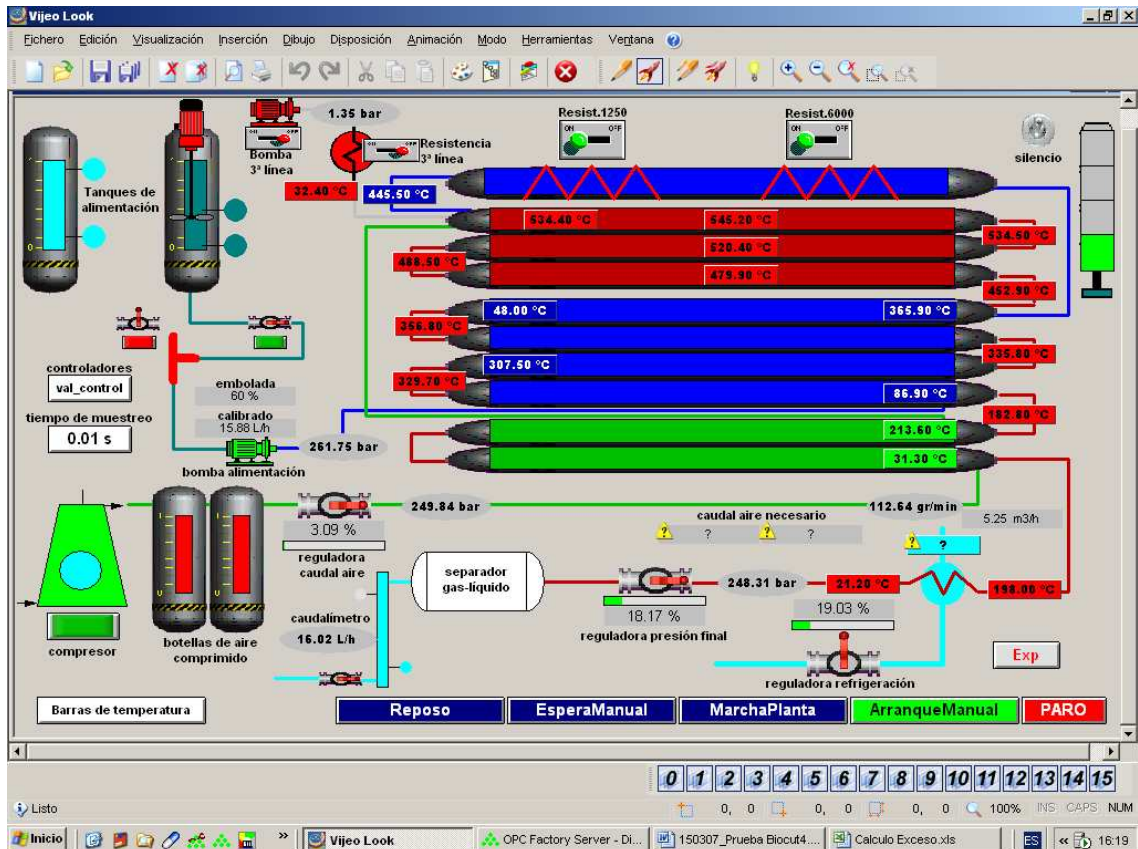


Figura 66. Pantalla general del SCADA de la planta piloto OASC.

La primera función, de visualización de las variables del sistema de tipo bit (aquellas que tienen únicamente dos posibles valores de funcionamiento), se lleva a cabo con diversas animaciones vinculadas al valor de los bits de gobierno de los diversos equipos. En cuanto a las magnitudes analógicas, se han diseñado unos visualizadores que escalan la señal que reciben del autómatas, que es del tipo 0-10000, y las muestran en las unidades que se especifican en la configuración. Las magnitudes de temperatura se muestran en visualizadores rectangulares y para la presión y el caudal, los visualizadores son elípticos.

Pulsando en cada uno de los equipos, se activa la acción que realiza cada uno de ellos. Para la aplicación de control digital se ha establecido una acción de envío de comando a la variable que gobierna. Por ejemplo, pulsando sobre el compresor, la

bomba o las válvulas de alimentación, así como el motor de agitación, activamos o desactivamos el equipo en cuestión. Por otro lado, para la variación del valor de las variables analógicas, se establece una vinculación para poder enviar desde el SCADA la consigna a la variable de que se trate. Las consignas se pueden establecer en los valores de trabajo, y el SCADA realiza el escalamiento al valor que necesita el autómatas para llevar a cabo las funciones de control que se han programado en la automatización de la planta piloto. Es decir, pulsando en las electroválvulas de regulación o resistencias se abre la pantalla de configuración del controlador que se ha programado para cada una de ellas. En las figuras 67-72 se presentan diversas pantallas del SCADA en las cuales quedan recogidas las pantallas de control con el correspondiente PID de cada uno de los equipos. El establecimiento de los valores óptimos de los distintos parámetros de cada controlador constituyó uno de los objetivos de un proyecto fin de carrera de Ingeniería Industrial con especialidades de Automática, Organización y Producción de la Universidad de Sevilla (Nieto, 2005).

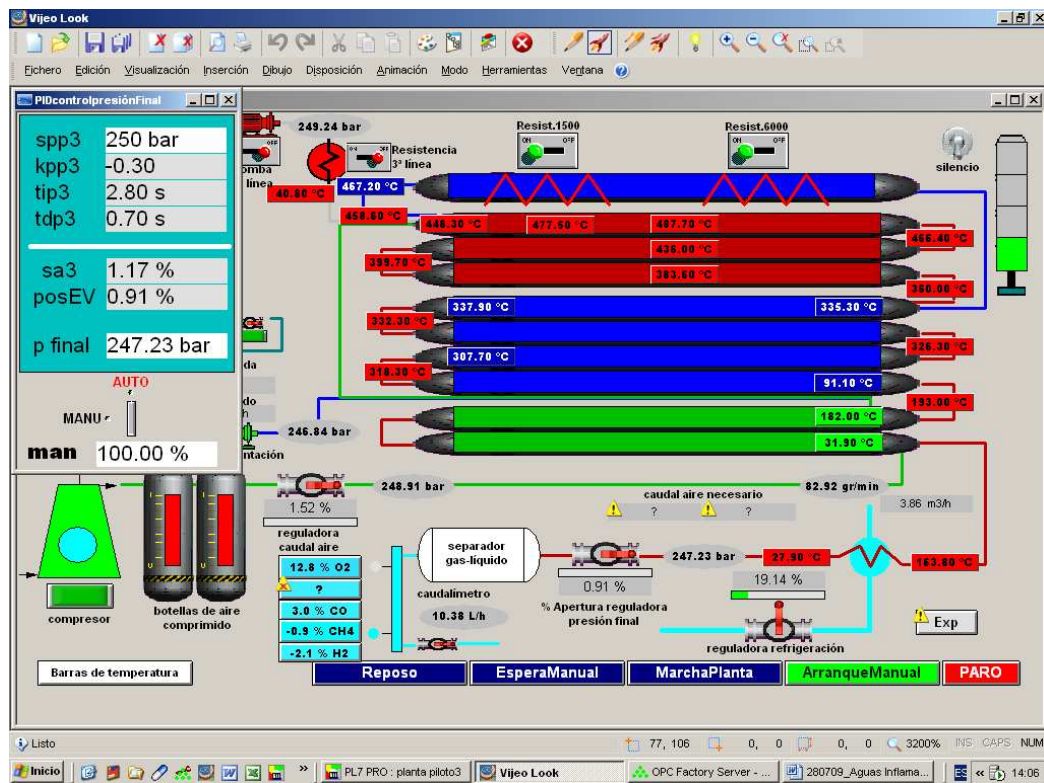


Figura 67. Subpantalla de control PID de la presión del sistema, sobre la pantalla general del SCADA.

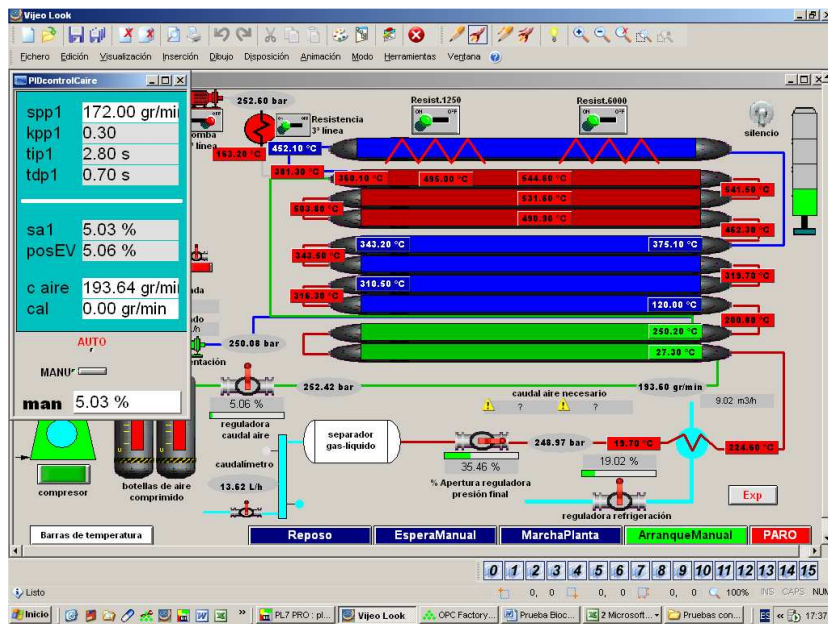


Figura 68. Subpantalla de control PID del caudal de aire, sobre la pantalla general del SCADA.

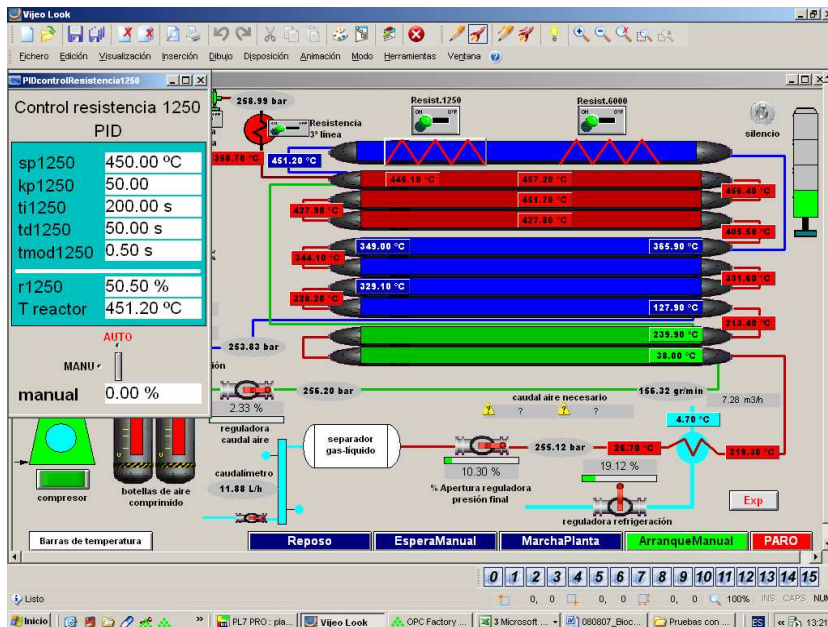


Figura 69. Subpantalla de control PID de la resistencia de 1250W, sobre la pantalla general del SCADA.

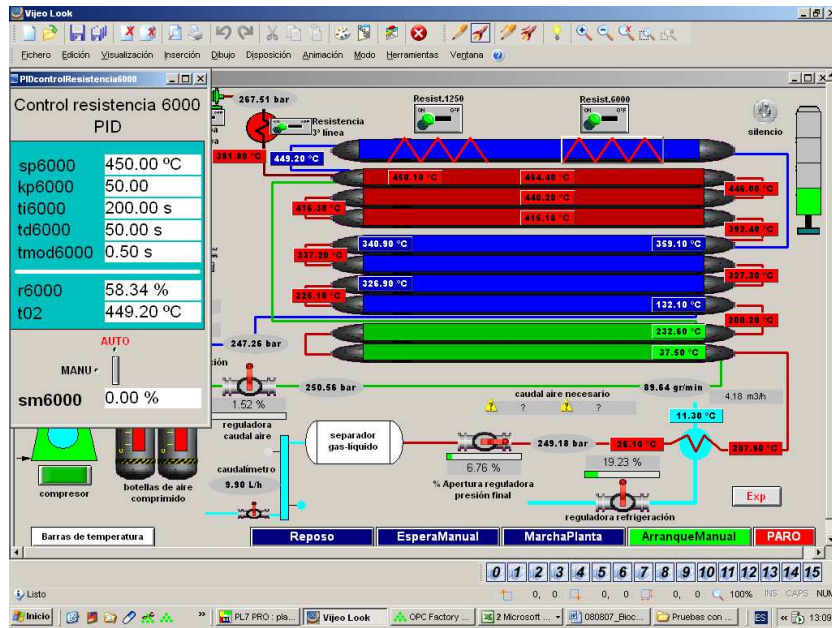


Figura 70. Subpantalla de control PID de la resistencia de 6000W, sobre la pantalla general del SCADA.

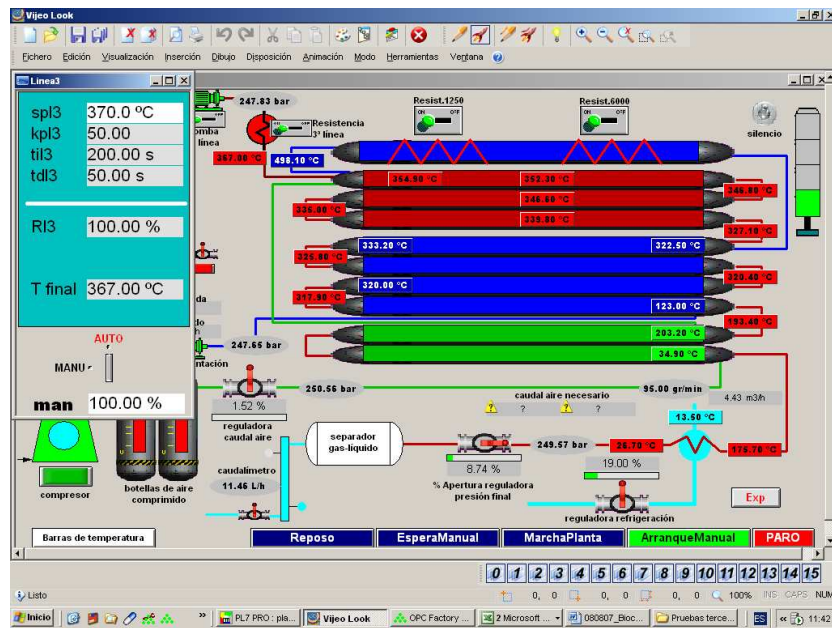


Figura 71. Subpantalla de control PID de las resistencias situadas en la segunda línea de alimentación, sobre la pantalla general del SCADA.

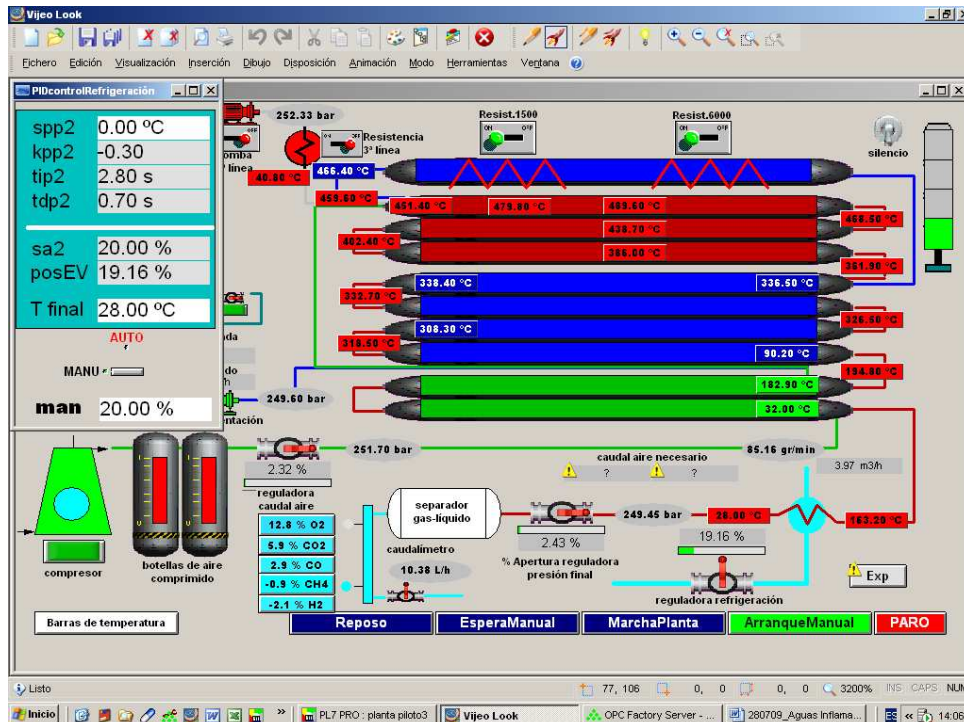


Figura 72. Subpantalla de control PID del caudal de agua de refrigeración, sobre la pantalla general del SCADA.

En las pantallas de control, se podrán modificar los valores de consigna, cambiar de automático a manual y viceversa, e imputar el valor de salida manual. En la fase de ajuste de los controladores también se tiene acceso a los valores de los parámetros del controlador, con el fin de hacer un ajuste óptimo de los mismos y establecer un control eficiente para la planta piloto.

Por último, desde la pantalla general se tiene acceso a distintas pantallas de visualización que se han diseñado para hacer un seguimiento a tiempo real de lo que acontece en la planta piloto. En estas pantallas se visualizan:

- Tendencias individuales de temperatura.
- Tendencias de las temperaturas agrupadas por equipos: reactor, intercambiador de calor para la corriente líquida e intercambiador de calor para la corriente gaseosa (Figura 73).
- Evolución de las temperaturas a lo largo de la planta con barras escaladas, que tienen una longitud dependiente del valor en tiempo real que se esté midiendo (Figura 74).

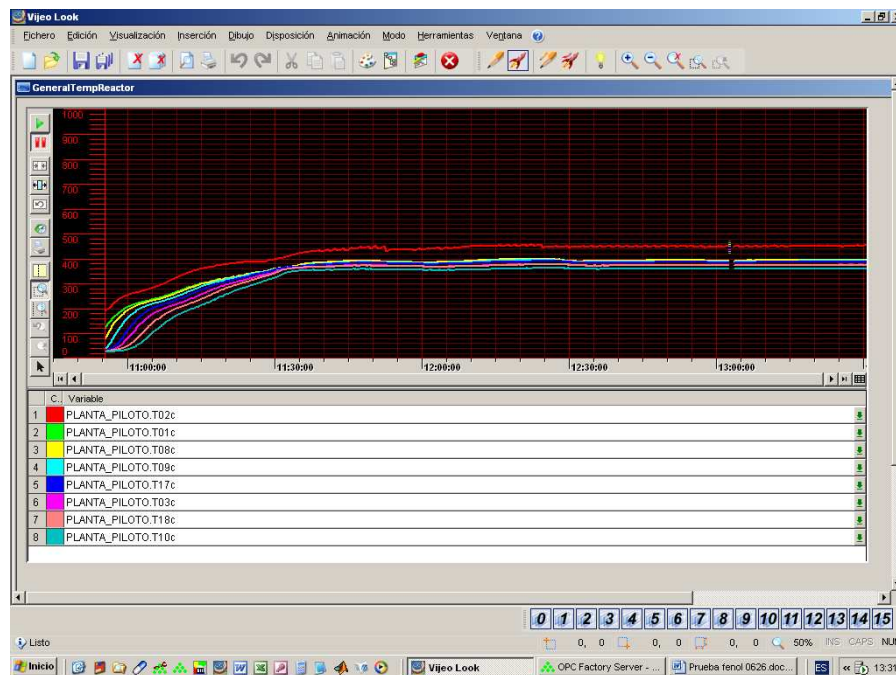


Figura 73. Pantalla de visualización de las curvas de tendencia de la temperatura registrada en los termopares situados a lo largo del reactor en un intervalo de tiempo determinado.

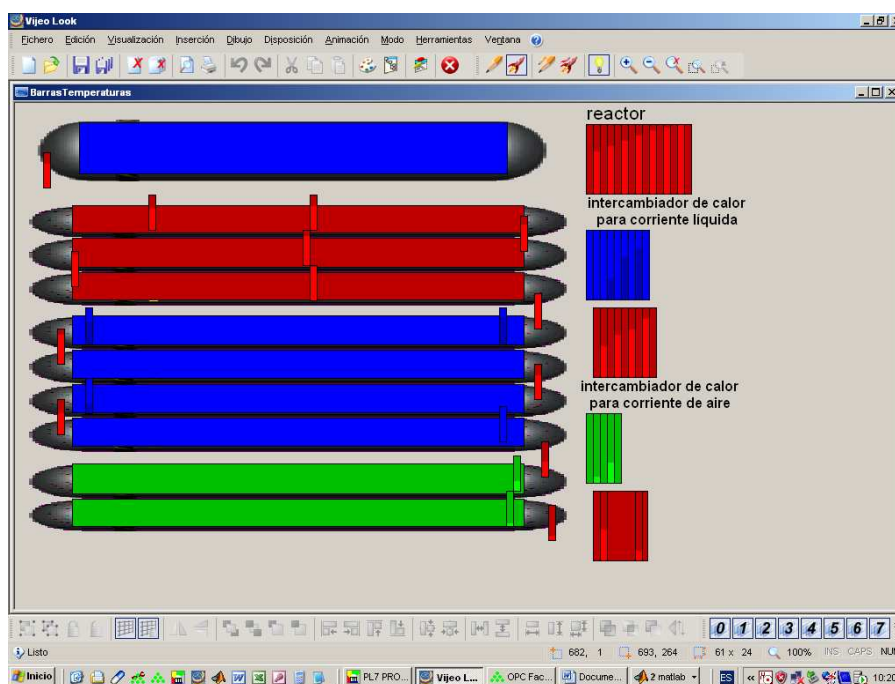


Figura 74. Pantalla de visualización de las temperaturas registradas en el precalentador, reactor e intercambiadores de calor a tiempo real.

4. 2. 2. VERIFICACIÓN DEL CORRECTO FUNCIONAMIENTO DE LA PLANTA PILOTO

Una vez establecida la regulación y control de la planta piloto se procede a verificar el correcto funcionamiento del sistema a la vez que se establecen los límites de funcionamiento de la planta.

Tal y como quedó recogido en el trabajo anterior del grupo (Sánchez-Oneto, 2005), la planta se diseñó y construyó para llevar a cabo pruebas de OASC empleando un reactor tubular aislado térmicamente del exterior de manera que el calor de reacción se invierta en aumentar la temperatura del fluido que, a posteriori, es aprovechado para precalentar la alimentación del mismo.

Para poder alcanzar las elevadas temperaturas necesarias para iniciar el proceso de oxidación en condiciones supercríticas, durante el periodo de arranque, el sistema requiere un aporte de calor que se consigue mediante el precalentamiento eléctrico, como queda recogido en el apartado *Material y Métodos*. Una vez que la reacción ha comenzado, esta energía se puede obtener del efluente de la reacción, empleando intercambiadores de calor para precalentar las corrientes líquida y gaseosa.

En este sentido, un aspecto clave para reducir los costes de operación del proceso, es conseguir que el sistema se automantenga, es decir, que el efluente sea capaz de precalentar la alimentación y no sea necesario un precalentamiento eléctrico continuo. Ello depende principalmente del tipo de residuo tratado y más concretamente de su concentración, del calor liberado en la reacción de oxidación del mismo y del grado de avance de dicha reacción, pero también es fundamental un correcto aislamiento térmico del sistema.

Como se ha comentado en el apartado de *Material y Métodos*, el reactor y los intercambiadores de calor se encuentran aislados térmicamente. No obstante, aunque el objetivo es conseguir un reactor adiabático, en la práctica este caso ideal no es posible y es necesario evaluar las pérdidas de calor que existen en el sistema.

Para comprobar el correcto funcionamiento de la planta piloto, establecer los límites de funcionamiento y evaluar dichas pérdidas se realizan una serie de pruebas empleando como corriente líquida, agua y como oxidante, aire. Estas pruebas se llevan a cabo de forma similar al resto de las pruebas, es decir, se sigue el protocolo de endendido de la planta piloto que se encuentra recogido en el apartado *Material y Métodos*. La única diferencia es que se realizan en ausencia de residuo; de esta forma se estudia el comportamiento térmico del sistema sin presencia de reacción de oxidación. Estas pruebas se denominan “pruebas blanco”. Se realizaron un total de 11 pruebas blanco para distintas temperaturas de entrada de agua y distintos caudales de agua y aire. En la figura 75 se compara el perfil de temperatura obtenido en una de las pruebas blanco con el perfil que presentaría el sistema si su comportamiento fuera adiabático. En dicha figura se

observa el descenso de temperatura que se produce como consecuencia de las pérdidas de calor al exterior, frente a un perfil de temperatura constante que se obtendría en el caso del reactor perfectamente aislado (adiabático).

A su vez, la figura 76 representa los perfiles de temperatura de las distintas pruebas blanco llevadas a cabo, cuyos datos experimentales se recogen en la tabla 26. En todas las pruebas se comprueba como, aun existiendo un aislamiento térmico en el reactor, existen pérdidas considerables a lo largo del mismo. Como se puede comprobar en dicha figura, todos los perfiles de temperatura correspondientes a las distintas pruebas blanco siguen la misma tendencia, presentando pérdidas similares en todos los casos. Dichas pérdidas son más acusadas en los primeros metros del reactor, posiblemente debido a la existencia del mayor incremento de temperatura. A su vez, se observan como las temperaturas registradas a lo largo del reactor no presentan una tendencia constante sino que existen algunas subidas y bajadas que se pueden deber a errores de medida de los termopares o incluso a posibles deterioros de parte del aislamiento.

Termopar	Distancia desde entrada reactor (m)	Pruebas Blanco										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Temperaturas (°C)										
T ₀₀	0,00	495,1	499,8	494,4	504,0	489,5	492,6	513,2	524,1	511,1	522,3	512,3
T ₀₁	0,52	400,1	402,3	417,1	420,1	417,7	415,5	440,9	443,3	446,4	448,2	443,0
T ₀₂	1,66	392,4	393,7	410,5	415,0	411,4	410,0	432,7	435,7	438,7	440,1	436,6
T ₀₃	3,14	381,3	381,4	398,9	403,7	400,2	399,2	419,2	422,1	424,8	425,5	424,3
T ₀₄	4,59	374,8	374,2	391,9	398,0	394,9	394,3	411,0	414,1	417,0	418,0	417,7
T ₀₅	6,23	356,4	354,5	370,0	377,2	374,4	373,7	386,5	389,1	392,0	393,1	393,7
T ₀₆	7,89	354,2	353,2	368,5	375,7	373,5	372,8	384,5	387,0	389,9	391,1	391,3
T ₀₇	9,48	336,5	337,2	349,2	356,0	353,2	352,3	363,6	365,7	368,5	369,7	368,6
Q_{residuo}(l/h)		10,62	10,62	10,62	10,08	10,2	9,9	9,96	10,02	9,78	9,84	9,78
m_{aire}(kg/h)		5,35	2,98	5,57	2,65	5,84	5,52	5,35	3,79	5,34	3,95	5,38

Tabla 26. Temperaturas y datos de operación de las pruebas blanco.

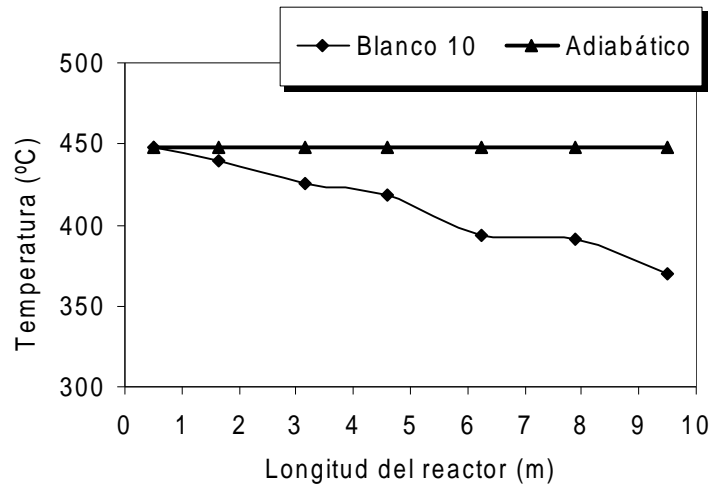


Figura 75. Comparación del perfil de temperatura de la prueba Blanco 10 frente al comportamiento adiabático.

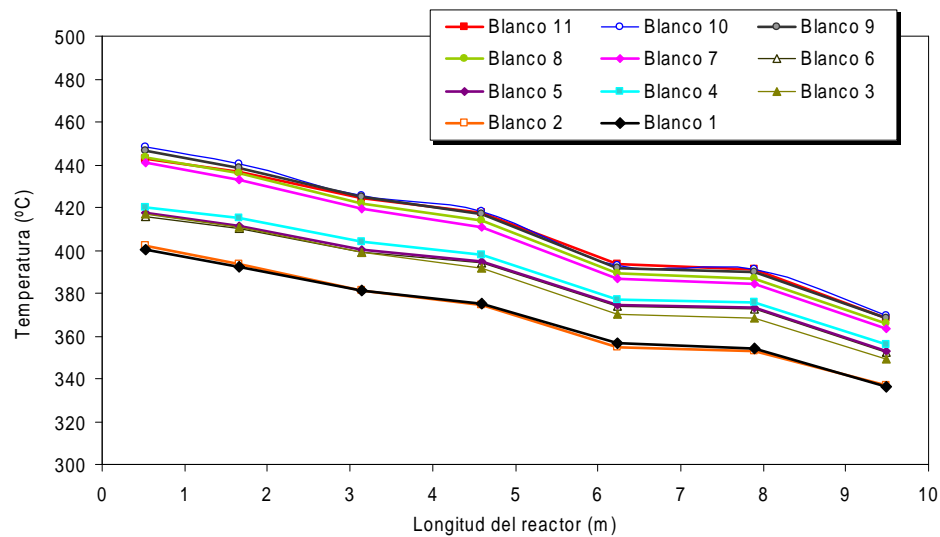


Figura 76. Perfiles de temperatura de las pruebas blanco.

Estas pruebas han sido fundamentales para comprobar el correcto funcionamiento de todos los equipos e instrumentación de que consta la planta piloto, validar los PID para el control de las distintas variables y establecer los

límites de funcionamiento reales de la planta piloto. El rango de condiciones de operación que presenta la planta piloto se detalla en la tabla 27.

Rango de condiciones de operación de la planta piloto	
Rango de caudales bomba de la primera línea (l/h)	6-25
Rango de caudales bomba de la segunda línea (l/h)	0,8-5,4
Caudal mínimo de aire (g/min)	40
Caudal mínimo total de las corrientes líquidas (l/h)	10
Temperatura máxima a la salida de las resistencias con 10 l/h (°C)	550

Tabla 27. Rango de condiciones de operación de la planta piloto.

El caudal mínimo de aire que se presenta en la tabla 27 viene determinado por la apertura mínima de la válvula reguladora del caudal de aire. Mientras que el caudal total mínimo de las corrientes líquidas se establece para conseguir un caudal estable en la medida. Por último, a partir de la potencia de los precalentadores eléctricos presente en la planta piloto se establece la temperatura máxima, siendo posible aumentar esta temperatura con un aumento en la potencia o mejorando el sistema de precalentamiento, aunque en este caso concreto, un aumento de la temperatura no sería aconsejable ya que superaríamos la temperatura máxima de diseño del material.

Estas pruebas blanco realizadas a distintas temperaturas iniciales y caudales se han empleado además, para calcular el coeficiente de transferencia de calor del reactor y sus alrededores. Este coeficiente nos permite determinar las pérdidas de calor existente en el reactor de la planta piloto, además de ser un parámetro necesario para poder realizar la etapa posterior de simulación del proceso.

El coeficiente de transferencia de calor entre el reactor y los alrededores se establece a partir de los perfiles de temperatura obtenidos en las pruebas blanco empleando el software PROSIM PLUS 2.1. Este coeficiente de transferencia depende de las propiedades fluido-dinámicas y fisico-químicas (conductividad térmica, viscosidad, C_p , densidad, etc.) y éstas, a su vez, dependen, entre otras variables, de la temperatura y caudal existentes en el

sistema. Por tanto, no es posible estimar un solo coeficiente que pueda aplicarse a diferentes pruebas y se ha optado por obtener una ecuación empírica que permita calcular este coeficiente en función del caudal y la temperatura promedio existente. Para obtener este coeficiente se ha dividido el reactor en varios tramos en los que el rango de temperaturas en cada tramo varía en torno a 20°C y se ha calculado a través del PROSIM PLUS el coeficiente correspondiente a los diferentes blancos para cada tramo. Posteriormente se ha realizado una regresión lineal múltiple de los valores obtenidos, habiendo eliminado previamente aquellos que presentan una mayor desviación estándar. Mediante esta regresión se ha obtenido una correlación empírica para el cálculo de dicho coeficiente en función del caudal total y la temperatura promedio de cada tramo. En la figura 77 se presenta la superficie de respuesta estimada obtenida en esta regresión. La ecuación empírica obtenida y empleada para el cálculo del coeficiente de pérdidas de calor (que representamos como L, pues no coincide con el típico U) de los distintos experimentos llevados a cabo en la presente Memoria es:

$$L (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) = -0,21 \cdot T - 0,27 \cdot Q + 124,8 \quad (27)$$

$$r^2 = 0,903$$

donde T = temperatura promedio del tramo de reactor (K) y Q = caudal total (suma corriente líquida y corriente aire) (kg/h).

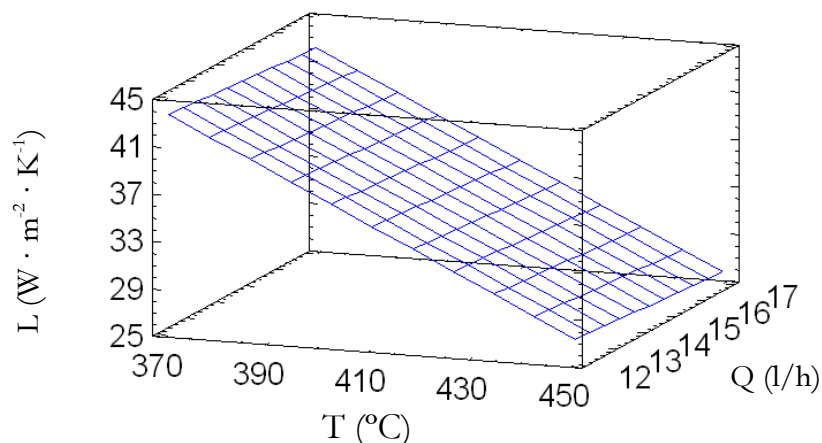


Figura 77. Superficie de respuesta estimada en la regresión múltiple de los coeficientes de transferencia de calor experimentales en función de la temperatura promedio y caudal de cada prueba.

Como se puede apreciar en la gráfica el parámetro que más influye sobre el valor de L es la temperatura de la mezcla reactiva, viéndose afectado en menor medida por el caudal.

En la tabla 28 se muestran los valores del coeficiente de transferencia experimentales obtenidos con PROSIM PLUS y los correspondientes obtenidos a partir de la ecuación (27) junto con la desviación estándar de los valores de L experimentales comparándolos con los predichos para los diferentes blancos.

En la figura 78 se muestra una comparación entre los perfiles de temperatura experimentales y los obtenidos mediante la simulación aplicando el coeficiente de transferencia de calor obtenido en cada caso a partir de la ecuación (27). Como se puede observar existe un buen ajuste entre los perfiles experimentales y simulados en las primeras secciones del reactor pero dicho ajuste no es tan preciso en los últimos metros del reactor. Este hecho puede ser debido a que esta región presenta temperaturas subcríticas y, como se puede deducir de los resultados obtenidos en la tabla 29, para temperaturas cercanas a la región subcrítica se necesitan valores mayores del coeficiente de transferencia de calor para obtener un mejor ajuste a los datos experimentales. No obstante, en general se obtiene un ajuste válido aplicando un coeficiente promedio para todo el reactor obtenido a partir de la ecuación (27).

Prueba Blanco	Temperatura Promedio	Coefficiente de transferencia de calor experimental (L)	Coefficiente de transferencia de calor predicho (L)	Desviación estándar
	°C	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	
1	389,3	40	39	1,2
3	404,5	37	35	1,0
	370,6	46	43	2,4
4	409,1	36	35	0,6
5	406	35	35	0,3
	374,1	42	42	0,0
6	404,9	34	36	1,1
	373,3	41	42	0,8
7	430,9	31	30	0,6
	405,6	35	35	0,6
	375,1	40	42	1,1
8	432,7	31	30	0,4
	405,6	36	36	0,2
	377,4	44	42	1,7
9	435,6	30	29	0,5
	408,4	33	35	1,3
10	436,9	30	29	0,3
	409,3	34	35	0,8
	381,4	41	41	0,1
11	433,7	30	30	0,3
	409	33	35	1,2
	381	38	41	1,9

Tabla 28. Resumen de los coeficientes de transferencia de calor obtenidos para las diferentes pruebas blanco y los predichos usando la ecuación (27).

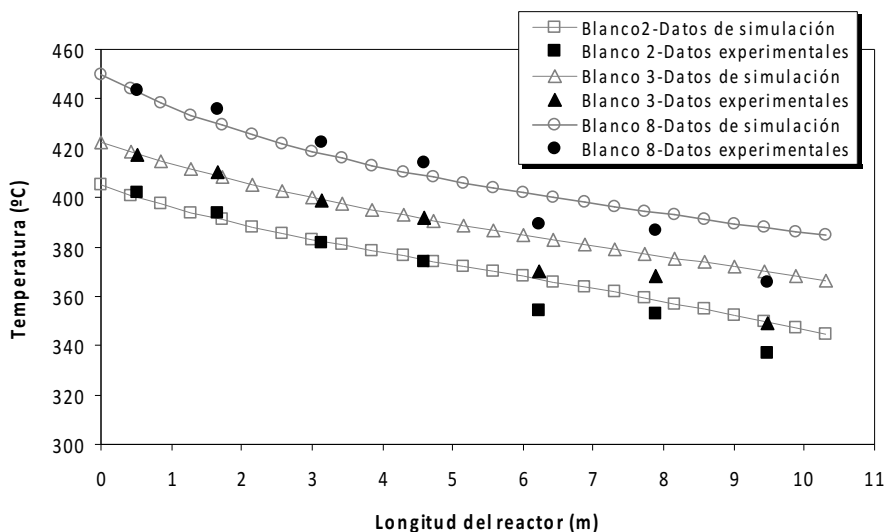


Figura 78. Perfiles de temperatura experimentales y simulados para diferentes blancos.

4. 2. 3. VALIDACIÓN DE LA PLANTA PILOTO CON FENOL

Una vez comprobado el correcto funcionamiento de la planta con agua y aire, y optimizado el sistema de control y adquisición de datos, se procede a realizar la puesta a punto de la planta piloto para el proceso de oxidación. Para ello, se han realizado una serie de experimentos con disoluciones acuosas de un componente modelo, el fenol, el cual ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía. Concretamente, en nuestro grupo de investigación (Portela y col., 2001) se estudió la cinética de oxidación del fenol en condiciones sub- y supercríticas a escala de laboratorio, y se comparó con todos los estudios recogidos en la bibliografía. Por ello, se decidió validar la planta piloto con una serie de experimentos OASC de fenol y comprobar que los resultados obtenidos son coherentes con los que predice la cinética determinada a escala de laboratorio. En la tabla 29 se presentan las condiciones de operación y los distintos valores experimentales obtenidos en las pruebas de oxidación hidrotérmica de fenol llevadas a cabo en planta piloto. Aunque hubiera sido deseable realizar pruebas a mayores concentraciones iniciales de fenol no se ha realizado debido a la relativamente baja solubilidad del fenol y al

hecho de que la cinética de oxidación del fenol establecida a escala de laboratorio se obtuvo a partir de bajas concentraciones. A su vez en la figura 79 se muestran los perfiles de temperatura a lo largo del reactor obtenidos en las pruebas realizadas.

Como se puede observar en las pruebas de oxidación de fenol incluidas en la figura 79 no se obtiene un aumento de las temperaturas registradas a lo largo del reactor como podría esperarse para un sistema aislado térmicamente en el que se produce una reacción exotérmica. Este hecho se debe a que en estas pruebas las pérdidas de calor en el sistema son mayores que el propio calor de reacción generado en estos casos.

Prueba	Caudal Líquido (L/h)	Caudal másico aire (g/min)	Temperatura promedio (°C)	Tiempo residencia (s)	Coefficiente exceso oxidante (n)	[Fenol]* inicial (g/L)	[Fenol]* final (g/L)	% elimin. fenol
1	10,0	59,00	407,6	52,3	31,9	0,98	0,04	72
2	13,4	59,00	400,2	45,1	23,2	1,05	0,19	81
3	12,5	61,50	390,6	55,6	4,8	4,10	1,21	71
4	10,0	55,32	409,0	49,1	2,9	12,36	1,96	84
5	10,2	58,02	374,3	84,2	3,0	12,36	4,64	62
6	13,5	68,76	375,7	67,1	2,7	12,36	4,59	63

* Concentración de fenol expresada en condiciones ambientales.

Tabla 29. Resumen de los distintos experimentos de oxidación hidrotérmica de fenol llevados a cabo en la planta piloto.

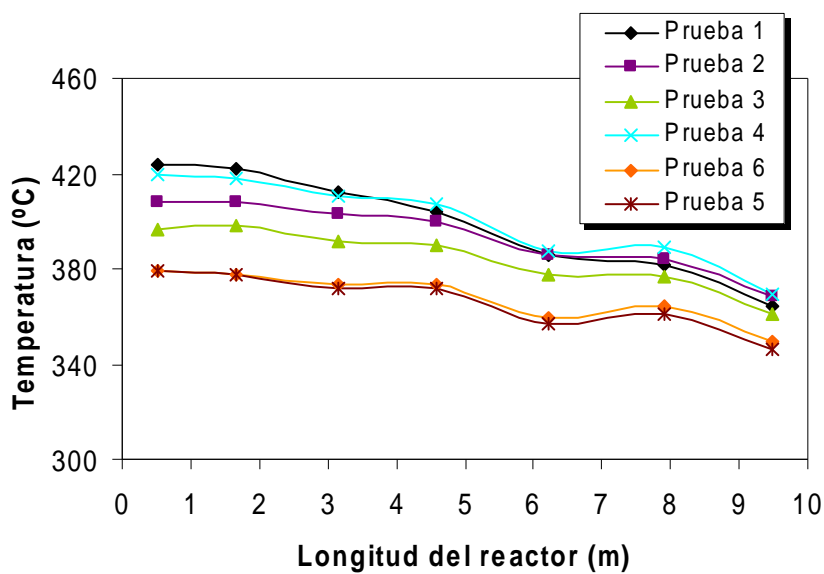


Figura 79. Perfiles de temperatura a lo largo del reactor obtenidos en las pruebas de oxidación hidrotérmica de fenol en la planta piloto.

El coeficiente de exceso de oxidante (n) que aparece recogido en la tabla 29 para cada prueba realizada, se define como la relación existente entre el oxígeno que se adiciona al sistema y la cantidad de oxígeno estequiométrica que teóricamente necesitaría el residuo para su oxidación completa:

$$n = \frac{\text{gramos oxígeno adicionado al sistema}}{\text{gramos de oxígeno estequiométricos}}$$

Como aparece recogido en el apartado de *Antecedentes*, cuando el coeficiente de exceso es inferior a la unidad se habla de “defecto de oxígeno”, es decir se adiciona al sistema una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica. Y cuando el coeficiente es mayor que la unidad se habla de condiciones de “exceso de oxígeno”, es decir, se adiciona al sistema una cantidad de oxígeno superior a la estequiométrica.

En cualquier caso, hay que tener en cuenta que si la temperatura a lo largo del reactor no se mantiene constante, esta variación de temperatura influye en la

densidad del medio de reacción y ésta, a su vez, en el caudal volumétrico; lo que ha de tenerse en cuenta a la hora de calcular el tiempo de residencia en el reactor. Por tanto, para calcular el tiempo de residencia se procede a dividir el reactor en pequeñas porciones en las que la temperatura pueda considerarse constante y calcular para cada una de ellas el tiempo de residencia, con el valor de la densidad correspondiente. Finalmente, se suman todos los tiempos de residencia de todas las porciones de reactor consideradas.

4. 2. 3. 1. SIMULACIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE FENOL A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Se ha procedido a construir un simulador de la planta piloto utilizando el software PROSIM PLUS que permite comparar los datos experimentales y los predichos por el simulador aplicando la cinética de oxidación obtenida previamente por el grupo de investigación a escala de laboratorio. Gracias a este simulador se podrá comprobar si los resultados obtenidos en la planta piloto (perfiles de temperatura, conversión, etc.) están en concordancia con los esperados para un reactor tubular cuyo comportamiento se aproxima un reactor de flujo pistón. Además, mediante la construcción de este simulador, se dispone de una herramienta útil y sencilla para establecer estudios futuros de optimización del proceso a esta escala, llegando a ser un paso previo a su escalamiento a planta industrial.

En la figura 80 se muestra el diagrama de flujo del proceso que se ha desarrollado empleando PROSIM PLUS. Las diferentes operaciones unitarias son definidas junto con sus interconexiones, como se muestra en dicha figura. El modulo SPEC es un módulo de control que permite la optimización del proceso a través de iteraciones de un parámetro dado. Así por ejemplo, se ha empleado para iterar la variable “temperatura inicial en reactor” con el objetivo de obtener una conversión fenol superior al 99,9%. En el apartado 4. 3. 2. de *Resultados y Discusión* se puede ver con más detalle esta optimización.

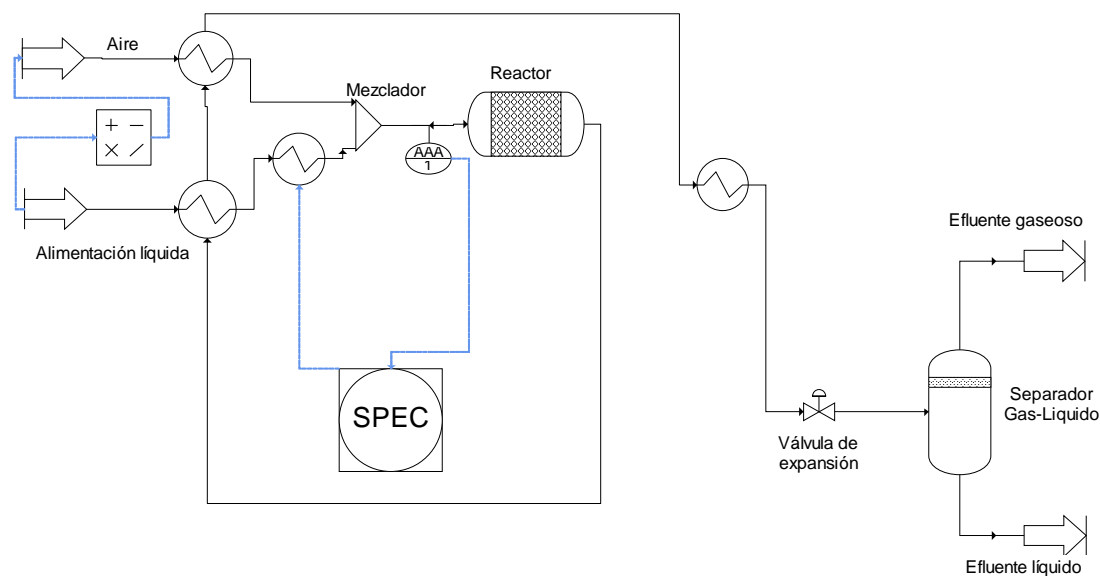


Figura 80. Diagrama de flujo construido en el programa de simulación PROSIM PLUS para representar el proceso de OASC en la planta piloto.

A continuación es necesario introducir en cada módulo (corrientes de entrada, reactor, etc.) una configuración determinada (presión, temperatura, geometría, caudal, fracciones másicas, etc.). En este caso, se ha seleccionado reactor tubular para el que el simulador asume el modelo de reactor de flujo pistón. A su vez, se requiere definir el modelo termodinámico y los diferentes compuestos que van a participar en las reacciones. Entre las distintas ecuaciones de estado incluidas en el software, se ha elegido la EOS SRK (Soave, Redlich and Kwong) puesto que estudios previos han demostrado su validez para calcular las propiedades del agua y aire a altas presiones y temperaturas (Portela y col., 2007). En cuanto a los datos concernientes a las propiedades físicas y de transporte del

agua, oxígeno, dióxido de carbono, fenol y nitrógeno, éstos se encuentran disponibles en la base de datos del software.

Posteriormente es necesario introducir los parámetros relativos a la reacción, entre los que destacamos los parámetros cinéticos, los coeficientes estequiométricos y los órdenes parciales para los diferentes compuestos. El calor de reacción se ha calculado empleando una de las aplicaciones del software PROSIM PLUS. En cuanto a las pérdidas de calor del sistema se ha estimado el coeficiente de pérdidas mediante la ecuación (27).

Los diferentes parámetros cinéticos empleados en la simulación fueron determinados por nuestro grupo de investigación en un trabajo previo (Portela, 2001). Estos parámetros se obtuvieron a escala de laboratorio en el rango supercrítico bajo condiciones de exceso de oxidante y presentan los siguientes valores:

- Energía de Activación (E_a) = $39,2 \pm 10,7$ kJ/mol.
- Factor pre-exponencial (A) = $10^{1,34 \pm 0,77} \text{s}^{-1}$.
- Ordenes parciales del fenol, oxígeno y agua, respectivamente: $a = 1$; $b = 0$; $c = 0$.
- Calor de reacción del fenol = -2929 kJ/mol a 400°C y 250 bar.

Por tanto, la ecuación cinética global empleada para la simulación del proceso de oxidación del fenol ha sido:

$$r = 10^{1,34 \pm 0,77} \exp\left(-\frac{39,2 \pm 10,7}{RT}\right) [\text{fenol}]^1 \quad (28)$$

Hay que tener en cuenta que esta ecuación cinética describe únicamente la tendencia general de los datos experimentales a partir de los cuales se obtuvo y la energía de activación se considera como un parámetro que predice la dependencia de la conversión del fenol con la temperatura en el rango estudiado.

A su vez, los parámetros cinéticos llevan asociado un cierto grado de incertidumbre, por lo cual la validación de esta ecuación para un sistema distinto (a escala de laboratorio, planta piloto o industrial) o diferentes condiciones de operación (temperatura, concentración o exceso de oxidante) requiere un ajuste de los parámetros cinéticos dentro de sus rangos de incertidumbre.

Por ello, se probaron distintos valores de E_a y se eligió el más adecuado para obtener una simulación acorde con los perfiles de temperatura y conversiones experimentales. En la figura 81 se representan diferentes perfiles de temperatura simulados con distintos valores de E_a dentro del rango de confianza recogido en la bibliografía ($39,2 \pm 10,7$ kJ/mol). La simulación con un valor de E_a de 49 kJ/mol presenta un perfil de temperatura y conversión menores que los obtenidos experimentalmente. La disminución de E_a hasta un valor de 33,8 kJ/mol conduce a temperaturas bastantes elevadas en comparación con las experimentales en los primeros metros del reactor y una conversión bastante alejada de la obtenida en la prueba. En el caso de emplear una E_a de 44,6 kJ/mol se obtiene un buen ajuste para el perfil de temperatura pero no así en la conversión de fenol cuyo valor obtenido mediante la simulación es menor que el experimental. Por lo cual, se selecciona el valor de E_a de 42 kJ/mol como el óptimo para la validación del proceso OASC de fenol en la planta piloto en estudio ya que muestra un ajuste válido tanto en el perfil de temperatura como en la conversión.

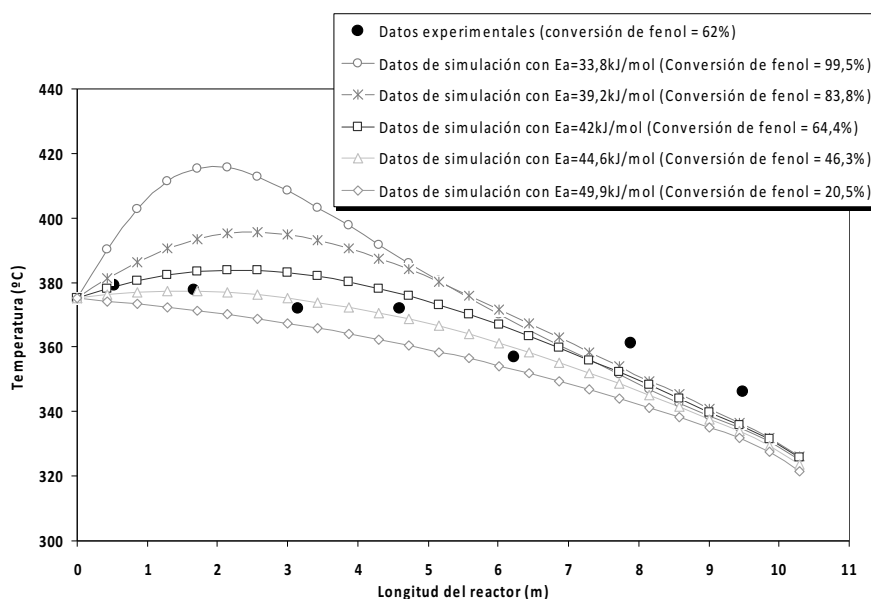


Figura 81. Efecto de la variación de E_a dentro del rango de confianza para la OASC de fenol a 374°C de temperatura promedio, 250 bar y una concentración inicial de 12 g fenol/l.

Una vez establecidos todos los parámetros necesarios para llevar a cabo la simulación del proceso de oxidación en agua supercrítica de fenol, se procede a validar el modelo. Para ello se realiza la simulación de cada experimento aplicando el coeficiente de transferencia de calor calculado a partir de la ecuación 24 y un valor de E_a de 42 kJ/mol. En la figura 82 se muestra los perfiles de temperatura y conversiones experimentales y simulados obtenidos para cada experimento de oxidación hidrotérmica de fenol llevado a cabo en planta piloto. Globalmente, se observa un ajuste aceptable entre los valores experimentales y los predichos. Las mayores desviaciones se presentan para el caso de la prueba 4, en el que la simulación predice un aumento de la temperatura significativo en los tres primeros metros del reactor, para luego descender. Es la prueba donde se alcanza la mayor temperatura y los errores del coeficiente L son mayores.

A su vez, en la figura 83 se muestra la evolución a lo largo del reactor de los componentes principales que forman parte del esquema general de oxidación del fenol para los distintos experimentos llevados a cabo. Se ha empleado el simulador construido para obtener esta evolución. Los resultados experimentales correspondientes se muestran en la tabla 30. No obstante, solo aparecen recogidos en dicha tabla los datos correspondientes a las pruebas 4-6, ya que durante la realización de las primeras pruebas (1-3) aún no se contaba con el analizador de gases en la planta piloto. La simulación permite obtener la evolución a lo largo del reactor de los distintos componentes mientras que experimentalmente solo se cuenta con el valor final de cada componente a la salida del sistema. Los valores simulados y experimentales son del mismo orden de magnitud aunque no coinciden exactamente puesto que, la simulación considera que todo el fenol reaccionado se transforma en dióxido de carbono y experimentalmente se producen pequeñas cantidades de monóxido de carbono y metano, producidos por una oxidación incompleta o la existencia de rutas de pirólisis/hidrólisis que tienen lugar paralelamente a la oxidación.

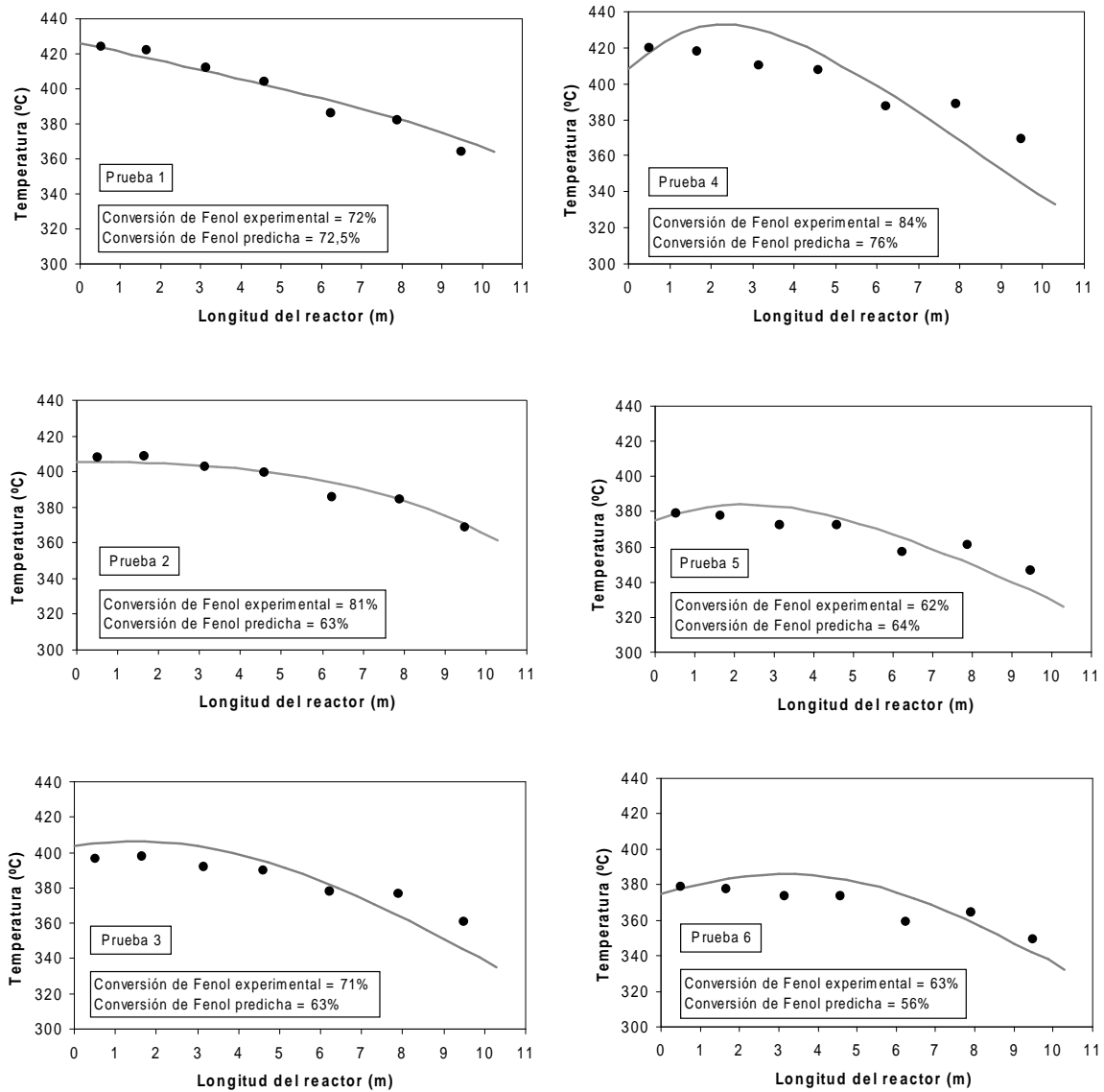


Figura 82. Comparación entre las temperaturas experimentales (●) y los perfiles de temperatura predichos mediante la simulación (curvas) del proceso OASC del fenol.

Prueba	Fracciones molares					
	O ₂		CO ₂		CO	CH ₄
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado		
4	0,185	0,162	0,02	0,042	0,005	0,002
5	0,191	0,171	0,016	0,034	0,003	0,002
6	0,197	0,172	0,011	0,033	0,003	0,002

Tabla 30. Composición de la fase gaseosa obtenida experimentalmente en las pruebas de OASC del fenol en planta piloto.

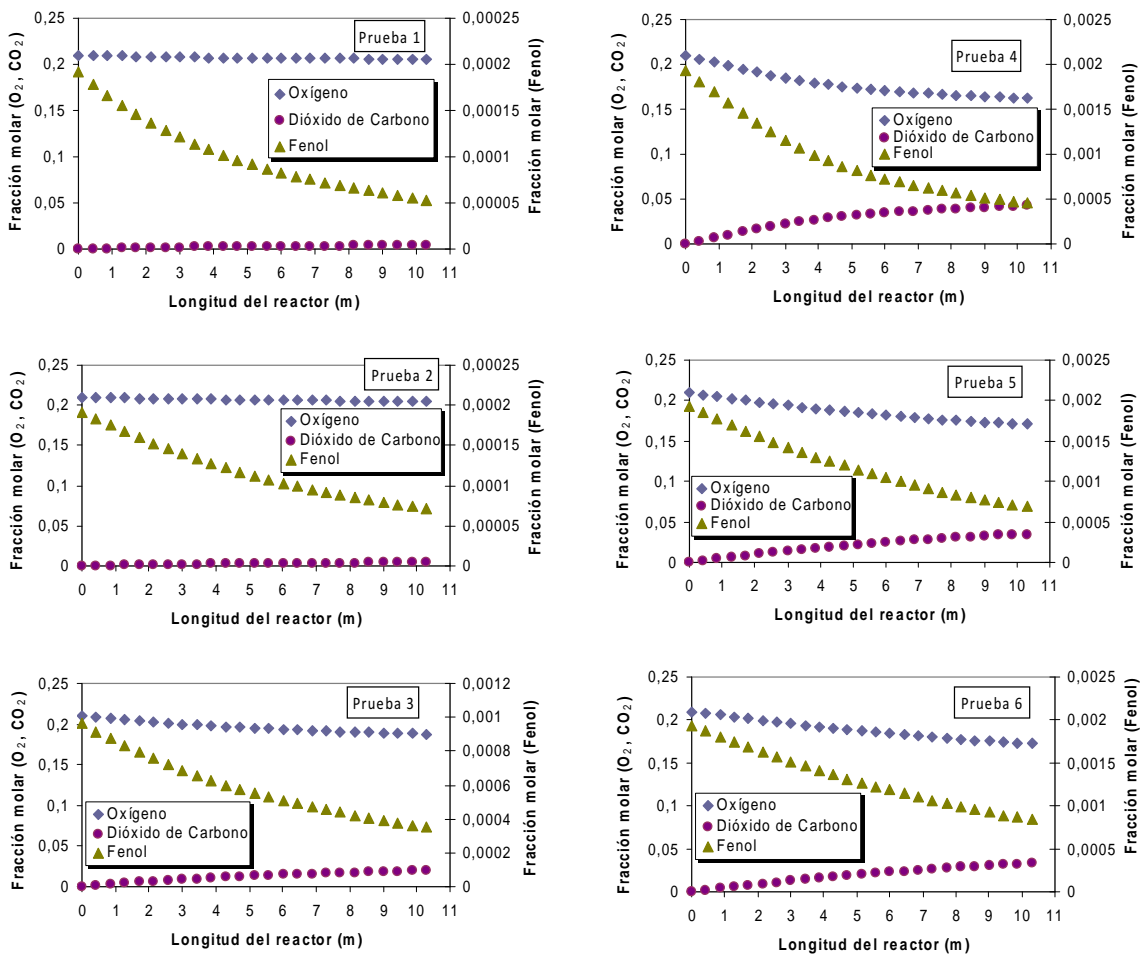


Figura 83. Evolución de los distintos componentes del esquema de reacción del proceso OASC del fenol obtenida mediante la simulación.

En la figura 84 se muestra una comparación entre los perfiles de temperatura experimental y el generado con la simulación para la prueba 5 junto con los datos predichos para un comportamiento adiabático. Se puede observar cómo a pesar de encontrarse el reactor aislado térmicamente, el perfil de temperatura obtenido demuestra que existen pérdidas de calor significativas, ya que si su comportamiento fuese adiabático se obtendrían temperaturas y conversiones mucho más elevadas. Se puede establecer que para mejorar el proceso se deben minimizar las pérdidas de calor para lograr por una parte, altas conversiones de la materia orgánica y por otra, aumentar la temperatura del efluente del reactor, lo que implica un mejor aprovechamiento de la energía generada en la reacción en el precalentamiento de las corrientes que alimentan al sistema llegando a lograr un proceso autotérmico. Por tanto, hay que resaltar la importancia de un correcto aislamiento térmico.

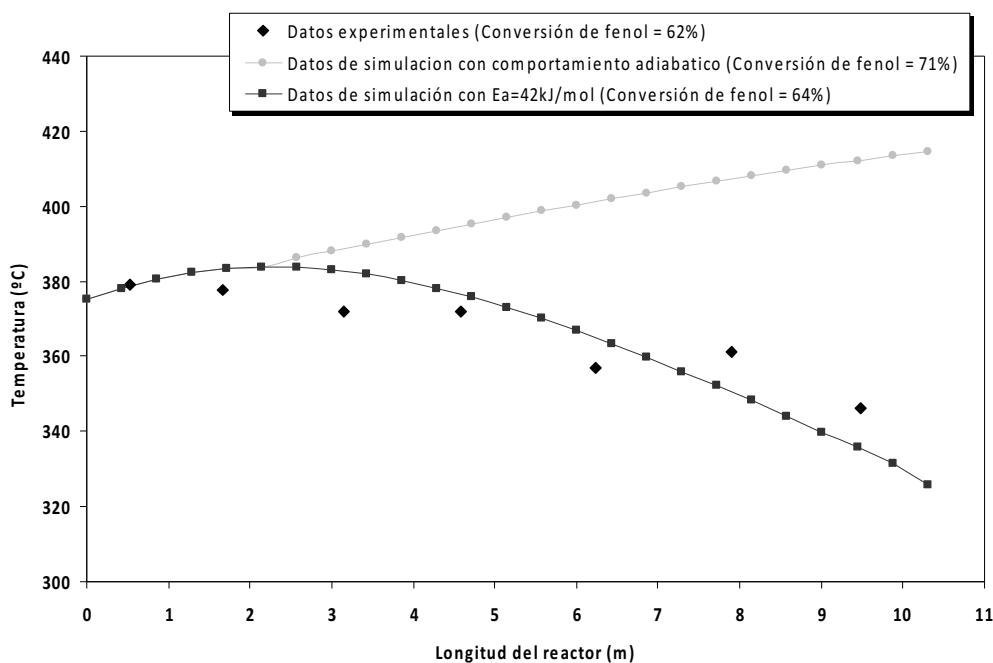


Figura 84. Perfiles de temperatura experimental y simulado frente a un comportamiento adiabático para el proceso OASC de fenol a 374°C de temperatura promedio, 250 bar, 12 g fenol/l, caudal total 13,7 kg/h y coeficiente de exceso $n = 3$.

Mediante la etapa de validación de la planta piloto se observa cómo el sistema funciona correctamente y los resultados obtenidos presentan la tendencia esperada, con ciertas diferencias, posiblemente debidas al hecho de que la cinética aplicada se obtuvo a escala de laboratorio, donde las condiciones de operación son diferentes a las establecidas en escala piloto. Esta coincidencia entre lo experimental y simulado muestra que la aproximación del reactor tubular de la planta piloto a flujo pistón ha resultado adecuada. Sin embargo, se obtienen pérdidas de calor mayores a las esperadas.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede establecer la correcta validación del modelo y el software PROSIM PLUS puede ser empleado en posteriores estudios para realizar una optimización del proceso a escala de planta piloto y poder explorar su escalado. No obstante, el simulador sólo se ha empleado con fenol pues para residuos se desconocen las propiedades fisico-químicas, la estequiometría, etc.

4. 3. PROCESO DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA

4. 3. 1. PRUEBAS DE OXIDACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA DE BIOCUT35 A ESCALA DE PLANTA PILOTO

El objetivo de las pruebas realizadas en este apartado ha sido comprobar la viabilidad del proceso OASC a elevada concentración con Biocut 35 y en escala piloto mediante el estudio del efecto de las principales variables que influyen en el proceso.

4. 3. 1. 1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL RESIDUO

Para ver cómo afecta la concentración de residuo al perfil de temperatura y al porcentaje de eliminación obtenido se ha realizado una serie de cinco experimentos en los cuales se ha variado la concentración de residuo en la alimentación del sistema, modificando así la concentración en el punto de mezcla al comienzo del reactor.

En este caso, las concentraciones del residuo se expresan en términos de DQO (gO_2/l), habiéndose realizado los experimentos para concentraciones de residuo en el tanque de 12, 19, 29, 40 y 51 $\text{g O}_2/\text{l}$ y manteniendo constantes en todos los casos el caudal de residuo, caudal de aire y temperatura inicial en el reactor.

Las variables evaluadas en cada prueba han sido los perfiles de temperatura a lo largo del reactor, el tiempo de residencia y el grado de eliminación de DQO alcanzado.

En la tabla 31 se muestran las condiciones de operación y los resultados obtenidos en la prueba 1, que fue realizada a una concentración inicial de residuo de 12 $\text{g O}_2/\text{l}$. En la figura 85 se muestra una comparación entre el perfil de temperatura obtenido durante la prueba experimental, el perfil que produciría un comportamiento adiabático y el perfil del blanco correspondiente, es decir, el perfil de temperatura que se establece a lo largo del reactor una vez que se alcanza el estado estacionario antes de comenzar a impulsar residuo al sistema. El comportamiento adiabático se establece simulando la presente prueba utilizando una hoja de cálculo (MS Excel) en la que se introducen todos los parámetros necesarios, las ecuaciones del sistema y se realizan los cálculos. Se considera la cinética de este residuo recogida en la bibliografía (Sánchez-Oneto, 2007) aplicando el calor de reacción determinado en el apartado 4. 1. 1. 1. de *Resultados y Discusión*.

PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,4
T00	0,00	433,1	Caudal másico aire (kg/h)	4,7
T01	0,52	388,5	T residuo salida precalentadores (°C)	460,6
T02	1,66	392,1	T aire salida intercambiador (°C)	180,2
T03	3,14	382,7	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	379,9	Coficiente de exceso, n	7,7
T05	6,23	361,6	Concentración inicial (g O ₂ /l)	12,2
T06	7,89	362,8	Concentración final (g O ₂ /l)	2,4
T07	9,48	346,0	Eliminación DQO (%)	80,3
Temperatura media (°C)		380,8	Tiempo residencia (s)	62,8

Tabla 31. Datos iniciales y resultados de la prueba 1 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 12 g O₂/l.

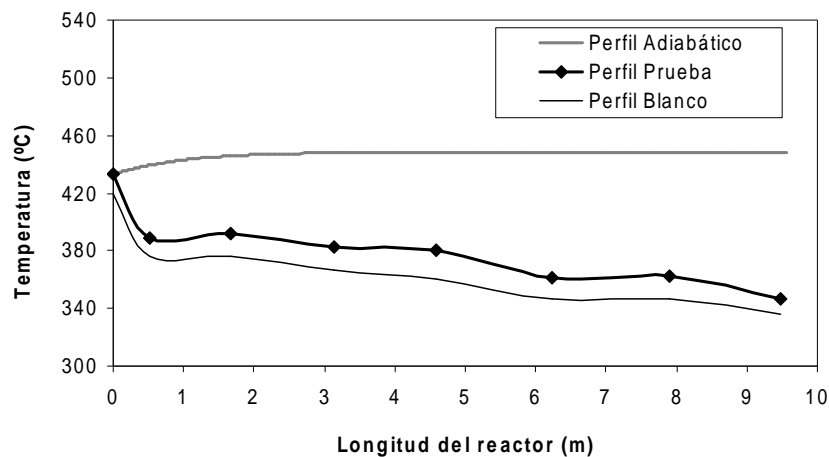


Figura 85. Perfiles de temperatura experimental y suponiendo comportamiento adiabático de la prueba 1 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 12 g O₂/l junto al perfil del blanco correspondiente.

En el caso de comportamiento adiabático, el calor generado por la reacción haría aumentar ligeramente la temperatura del medio de reacción. En el experimento (prueba 1) se obtiene un perfil de temperatura decreciente a lo largo del reactor, lo que evidencia que con el calor producido durante la reacción de oxidación no se consigue superar las pérdidas de calor existentes en el reactor.

Por ello, se establece que una concentración de 12 g O₂/l no es suficiente para obtener un perfil de temperatura óptimo.

A partir de los resultados obtenidos en la prueba anterior se decide aumentar la concentración inicial hasta 19 g O₂/l. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos en la prueba 2 se muestran en la tabla 32 y en la figura 86 se recoge el perfil de temperatura experimental, el obtenido suponiendo un comportamiento adiabático y el correspondiente blanco.

PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,6
T00	0,00	427,7	Caudal másico aire (kg/h)	4,1
T01	0,52	418,7	T residuo salida precalentadores (°C)	449,8
T02	1,66	424,2	T aire salida intercambiador (°C)	172,1
T03	3,14	413,4	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	409,7	Coefficiente de exceso, n	4,2
T05	6,23	389,3	Concentración inicial (g O ₂ /l)	19,1
T06	7,89	388,9	Concentración final (g O ₂ /l)	3,7
T07	9,48	369,7	Eliminación DQO (%)	80,8
Temperatura media (°C)		405,2	Tiempo residencia (s)	43,2

Tabla 32. Datos iniciales y resultados de la prueba 2 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 19 g O₂/l.

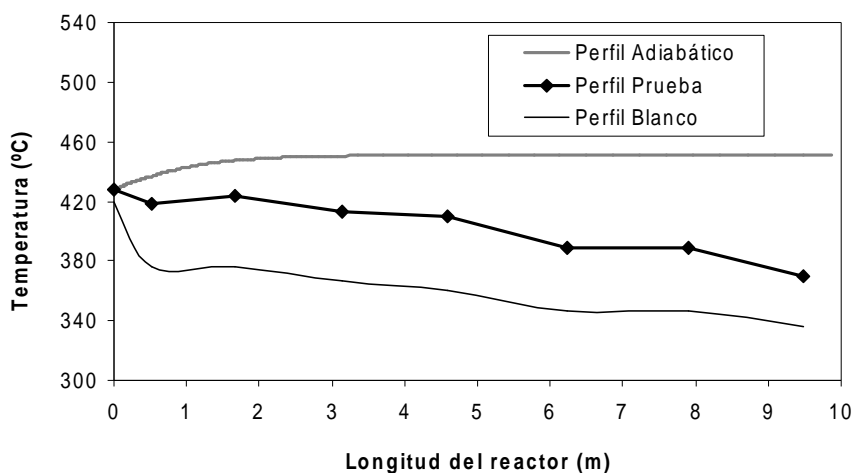


Figura 86. Perfil de temperatura experimental de la prueba 2 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 19 g O₂/l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.

Como se puede observar el aumento en la concentración inicial se traduce en un descenso en el perfil de temperatura menos acusado que el obtenido en la prueba 1. Al encontrarnos con una mayor concentración inicial de materia orgánica se genera más calor a través del proceso de oxidación de esta materia orgánica. Dicho calor generado se emplea en contrarrestar las pérdidas de calor existentes en el reactor, aunque sin llegar aún a obtener resultados óptimos para dar lugar a un proceso que se automantenga.

La siguiente prueba (prueba 3) se realizó a una concentración de 29 g O₂/l, manteniendo el resto de variables constantes (caudal residuo, caudal aire, etc). En la tabla 33 se muestran los datos correspondientes a esta prueba y en la figura 87 se representa, de igual forma que en los casos anteriores, el perfil de temperaturas obtenido experimentalmente, el perfil que se obtendría suponiendo un comportamiento adiabático y el correspondiente blanco.

PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,4
T00	0,00	430,9	Caudal másico aire (kg/h)	3,40
T01	0,52	445,8	T residuo salida precalentadores (°C)	449,6
T02	1,66	451,9	T aire salida intercambiador (°C)	172,6
T03	3,14	439,3	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	434,0	Coefficiente de exceso, n	2,4
T05	6,23	410,8	Concentración inicial (g O ₂ /l)	28,8
T06	7,89	409,4	Concentración final (g O ₂ /l)	4,3
T07	9,48	388,6	Eliminación DQO (%)	84,9
Temperatura media (°C)		426,3	Tiempo residencia (s)	37,1

Tabla 33. Datos iniciales y resultados de la prueba 3 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 29 g O₂/l.

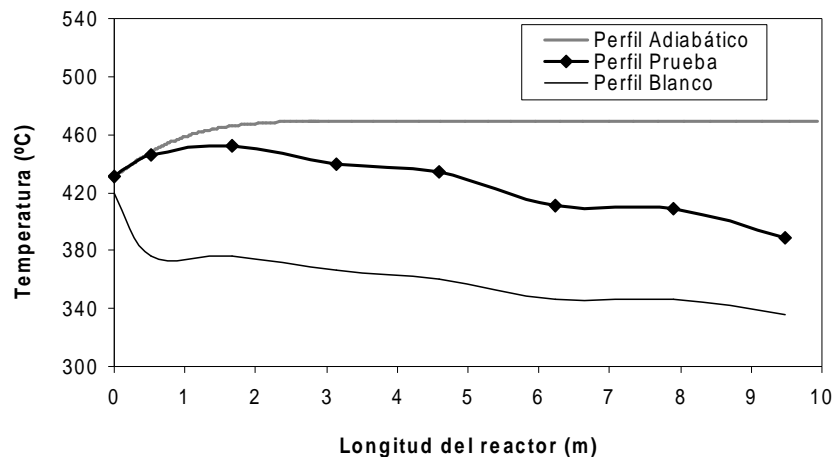


Figura 87. Perfil de temperatura experimental de la prueba 3 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 29 g O₂/l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.

Al aumentar la concentración inicial hasta un valor de 29 g O₂/l se consigue que el perfil de temperatura comience a aumentar en los primeros metros del reactor con respecto a la temperatura inicial de entrada. Este pequeño aumento de temperatura producido por el aumento de calor generado en el proceso de oxidación no es suficiente para emplearlo en el calentamiento de las

corrientes de alimentación a través de los intercambiadores. Es decir, la planta no se automantiene.

Con el objetivo de aumentar el calor generado en el proceso, la prueba 4 se realizó a una concentración superior a la anterior, concretamente a 40 g O₂/l. En la tabla 34 se muestran los datos de la prueba 4 y los resultados obtenidos. Los perfiles de temperatura se han plasmado en la figura 88. En dicha figura se puede ver cómo a pesar de existir pérdidas, el calor generado por la reacción es superior a dichas pérdidas en los primeros metros del reactor. Como consecuencia de las mayores temperaturas alcanzadas en este caso, las velocidades de reacción aumentan y se consigue una eliminación del 89,8%.

PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,6
T00	0,00	429,4	Caudal másico aire (kg/h)	3,9
T01	0,52	459,7	T residuo salida precalentadores (°C)	450,9
T02	1,66	463,1	T aire salida intercambiador (°C)	178,5
T03	3,14	446,2	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	435,8	Coefficiente de exceso, n	2,0
T05	6,23	409,8	Concentración inicial (g O ₂ /l)	39,6
T06	7,89	405,1	Concentración final (g O ₂ /l)	4,0
T07	9,48	383,0	Eliminación DQO (%)	89,8
Temperatura media (°C)		429	Tiempo residencia (s)	36,1

Tabla 34. Datos iniciales y resultados de la prueba 4 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 40 g O₂/l.

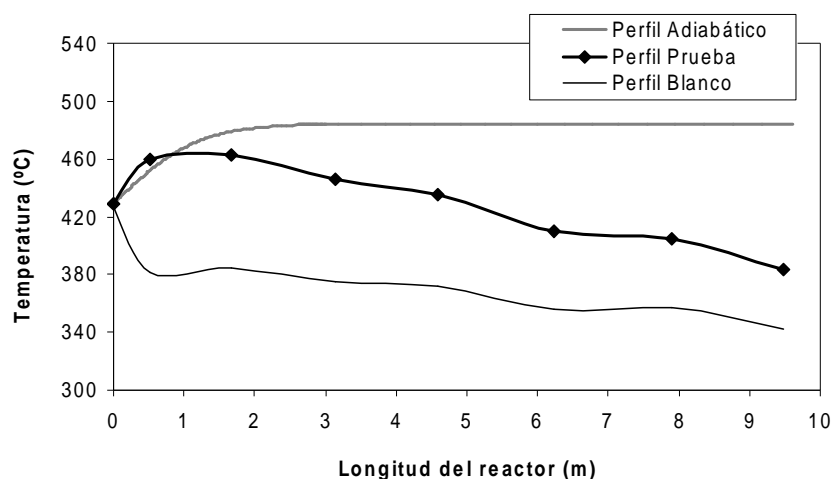


Figura 88. Perfil de temperatura experimental de la prueba 4 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 40 g O₂/l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.

Si no existieran pérdidas en el reactor, todo el calor producido se invertiría en aumentar la temperatura del fluido, resultando un perfil de temperatura para la prueba 4 en el cual se alcanzarían temperaturas de hasta 485°C, tal y como se muestra en el perfil de temperatura siguiendo un comportamiento adiabático de la figura 88.

Por último, se ha aumentado la concentración hasta 51 g O₂/l manteniéndose el resto de variables en el mismo valor de las pruebas anteriores. Los resultados obtenidos y las condiciones de operación de la prueba se muestran en la tabla 35 y, como en el caso anterior, se ha representado el perfil de temperatura de la prueba, del blanco y del comportamiento adiabático en la figura 89.

PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,7
T00	0,00	430,3	Caudal másico aire (kg/h)	3,6
T01	0,52	489,3	T residuo salida precalentadores (°C)	450,0
T02	1,66	490,4	T aire salida intercambiador (°C)	171,0
T03	3,14	472,3	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	458,1	Coficiente de exceso, n	1,4
T05	6,23	426,9	Concentración inicial (g O ₂ /l)	50,6
T06	7,89	419,6	Concentración final (g O ₂ /l)	3,4
T07	9,48	395,3	Eliminación DQO (%)	93,3
Temperatura media (°C)		447,8	Tiempo residencia (s)	32

Tabla 35. Condiciones de operación y resultados de la prueba 5 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l.

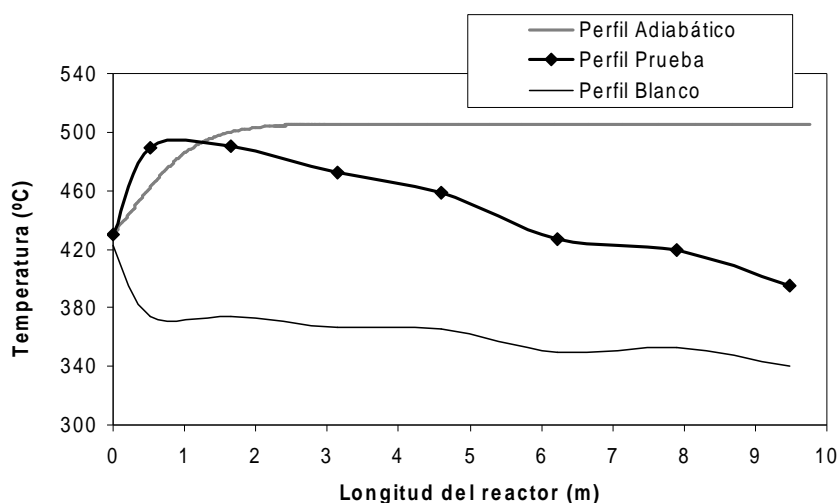


Figura 89. Perfil de temperatura experimental de la prueba 5 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.

Podemos observar que el perfil de temperatura considerando un comportamiento adiabático es inferior al experimental en el primer tramo del reactor. Una explicación a este hecho puede ser que las concentraciones presentes en las pruebas en planta piloto son superiores a las aplicadas a escala de laboratorio a partir de las cuales se ha obtenido la cinética de este compuesto

y las condiciones de operación aplicadas pueden favorecer la formación de llamas hidrotérmicas esporádicas que producen un aumento de la temperatura en esa zona mayor de lo que la cinética predice (Bermejo y col. 2009). Hay que destacar que esta suposición hay que considerarla con precaución, puesto que para afirmarla se necesitaría un estudio más profundo.

En la figura 90 se muestra el efecto de la concentración inicial de residuo en los perfiles de temperatura. Como cabe esperar al aumentar la concentración el aumento de temperatura que se consigue es mayor y, como consecuencia, la reacción tiene lugar netamente a una mayor temperatura media, por ello el grado de eliminación que se consigue es mayor.

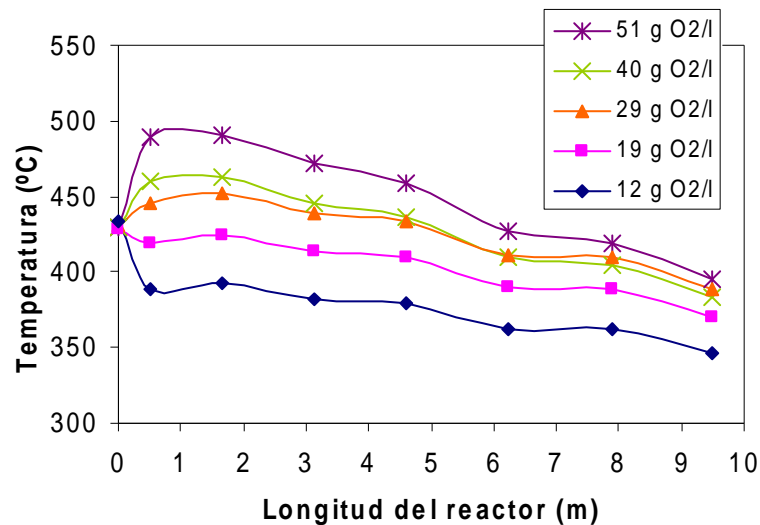


Figura 90. Efecto de la concentración del residuo (Biocut 35) sobre el perfil de temperatura en las pruebas de OASC realizadas en planta piloto (Pruebas 1-5).

Recapitulando los resultados obtenidos en este apartado, puede establecerse que debido a las pérdidas de calor hacia el exterior, para valores bajos de concentración de Biocut 35, concretamente para 12 y 19 g O_2/l , la energía generada por la reacción de oxidación en agua supercrítica de la materia orgánica no es capaz de vencer las pérdidas energéticas que se producen en el

reactor, por este motivo ambos perfiles de temperatura son decrecientes desde la entrada al reactor.

A su vez, este aumento en la concentración de Biocut 35 y el consiguiente incremento en la temperatura media de reacción en el reactor, hace disminuir el tiempo de residencia ya que la densidad del agua disminuye al aumentar la temperatura. No obstante, a partir del estudio cinético previo de la oxidación del Biocut 35 realizado en el grupo de investigación (Sánchez-Oneto, 2007) se establece una cinética de reacción en dos etapas, una primera etapa en la que la cinética de reacción es muy rápida y posteriormente, hay una segunda etapa en la cual la eliminación de DQO es más lenta y prácticamente se estabiliza en un valor máximo, el cual no aumentará aunque aumente el tiempo de residencia. Por esta razón, a 450°C un tiempo de residencia en torno a los 30 s es suficiente para obtener una eliminación de DQO superior al 90% y un aumento del tiempo de residencia no producirá mejoras significativas, por tanto, debido al elevado volumen del reactor, los tiempos de residencia presentes en estas pruebas son lo suficientemente elevados como para que el avance de la reacción no esté limitado en este sentido, como se puede observar en la figura 91. A partir de los resultados obtenidos se puede destacar la necesidad de optimizar el volumen del reactor en cada sistema. Aunque se pueden minimizar las pérdidas de calor hacia el exterior, éstas siempre existirán, y serán proporcionales al tamaño (longitud) del reactor. En este sentido interesa tener un reactor con un volumen suficiente como para alcanzar la conversión deseada para lo cual hay que tener muy presente la etapa lenta de la reacción. A la vez que el volumen debe ser lo menor posible para disminuir el coste del mismo y reducir las pérdidas de calor obteniéndose mayores temperaturas del efluente de salida con lo que mejora el automantenimiento del proceso y disminuye los costes de operación.

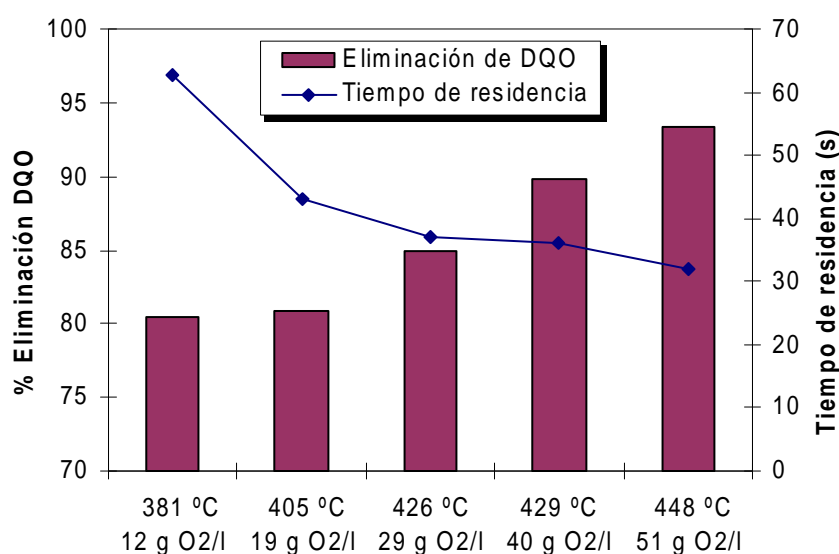


Figura 91. Efecto de la concentración del residuo sobre el porcentaje de eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC del Biocut 35 (Pruebas 1-5).

Analizando los resultados obtenidos en este apartado podemos concluir que es muy conveniente trabajar con concentraciones de materia orgánica elevadas, ya que darán lugar a un mayor calor generado mediante el proceso de oxidación de la materia orgánica. Este aumento en el calor generado se traduce en un incremento de temperatura lo que produce por un lado, un aumento en la eliminación de DQO (mayor depuración del residuo) y por otro, hace posible que el proceso se automantenga térmicamente, puesto que el calor generado puede ser suficiente, en el caso de que se reduzcan las pérdidas, como para elevar la temperatura de las corrientes líquidas y gaseosas iniciales mediante los intercambiadores de calor hasta una temperatura inicial de 400°C no siendo necesario el aporte continuado de energía mediante los precalentadores eléctricos.

4. 3. 1. 2. EFECTO DEL EXCESO DE OXIDANTE

Un parámetro muy importante en la reacción de oxidación es el coeficiente de exceso de oxidante empleado. Este coeficiente debe ser alto para obtener una mayor eliminación de DQO, pero a su vez se debe ajustar lo máximo posible, ya que el coste de suministro del oxígeno puede corresponderse a más del 50% del coste de operación. Cocero y col., (2002) establecen que no es necesario trabajar con alto exceso de oxidante, siendo un exceso del 10% sobre el estequiométrico suficiente para la oxidación completa. En un trabajo previo del grupo (Sánchez-Oneto, 2005) se establece que un coeficiente superior a $n = 1,2$ no produce una mejora significativa en la eficacia de eliminación del proceso que justifique el aumento en el coste de operación que supone aumentar el caudal de oxígeno suministrado al sistema. De este modo, el coeficiente de exceso de oxidante es un parámetro a tener en cuenta a la hora de establecer un proceso de oxidación con menores costes de operación a nivel industrial.

Para ver el efecto del coeficiente de exceso de oxidante sobre el proceso se ha comparado cuatro experimentos a dos tiempos de residencia distintos en los cuales se ha incrementado el coeficiente de exceso de oxidante. Estos experimentos se corresponden con las pruebas 5, 6, 7 y 8. En todos los casos se mantiene una concentración inicial de taladrina de 51 g O₂/l.

Las pruebas 5 y 6 se realizaron con un caudal de residuo de 10 kg/h y las pruebas 7 y 8 con un caudal de 16,5 kg/h, aumentando el coeficiente de exceso en cada par de pruebas entre sí. Los resultados obtenidos y las condiciones de operación iniciales de las pruebas 6, 7 y 8 se muestran en la tabla 36, 37 y 38 respectivamente. Los datos correspondientes a la prueba 5 se presentaron en la tabla 35. En la figura 92 se compara los perfiles de temperatura obtenidos en estas pruebas.

PRUEBA 6				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	10,6
T00	0,00	420,7	Caudal másico aire (kg/h)	6,6
T01	0,52	469,5	T residuo salida precalentadores (°C)	449,6
T02	1,66	481,2	T aire salida intercambiador (°C)	211,0
T03	3,14	473,4	Presión (bar)	250
T04	4,59	466,3	Coefficiente de exceso, n	2,6
T05	6,23	440,1	Concentración inicial (g O ₂ /l)	51,1
T06	7,89	436,3	Concentración final (g O ₂ /l)	2,3
T07	9,48	411,2	Eliminación DQO (%)	96
Temperatura media (°C)		449,8	Tiempo residencia (s)	25,7

Tabla 36. Datos iniciales y resultados de la prueba 6 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.

PRUEBA 7				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	16,5
T00	0,00	433,5	Caudal másico aire (kg/h)	6,7
T01	0,52	523,7	T residuo salida precalentadores (°C)	453,4
T02	1,66	538,3	T aire salida intercambiador (°C)	217,6
T03	3,14	538,8	Presión (bar)	250
T04	4,59	536,3	Coefficiente de exceso, n	1,7
T05	6,23	512,2	Concentración inicial (g O ₂ /l)	51,1
T06	7,89	507,3	Concentración final (g O ₂ /l)	1,2
T07	9,48	480,4	Eliminación DQO (%)	98
Temperatura media (°C)		508,8	Tiempo residencia (s)	15,5

Tabla 37. Datos iniciales y resultados de las prueba 7 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.

PRUEBA 8				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico residuo (kg/h)	16,9
T00	0,00	422,3	Caudal másico aire (kg/h)	10,8
T01	0,52	489,2	T residuo salida precalentadores (°C)	448,8
T02	1,66	507,5	T aire salida intercambiador (°C)	233,3
T03	3,14	506,2	Presión (bar)	250,0
T04	4,59	504,7	Coefficiente de exceso, n	2,6
T05	6,23	481,6	Concentración inicial (g O ₂ /l)	51,1
T06	7,89	481,6	Concentración final (g O ₂ /l)	1,1
T07	9,48	457,9	Eliminación DQO (%)	98
Temperatura media (°C)		481,4	Tiempo residencia (s)	14,3

Tabla 38. Datos iniciales y resultados de la prueba 8 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.

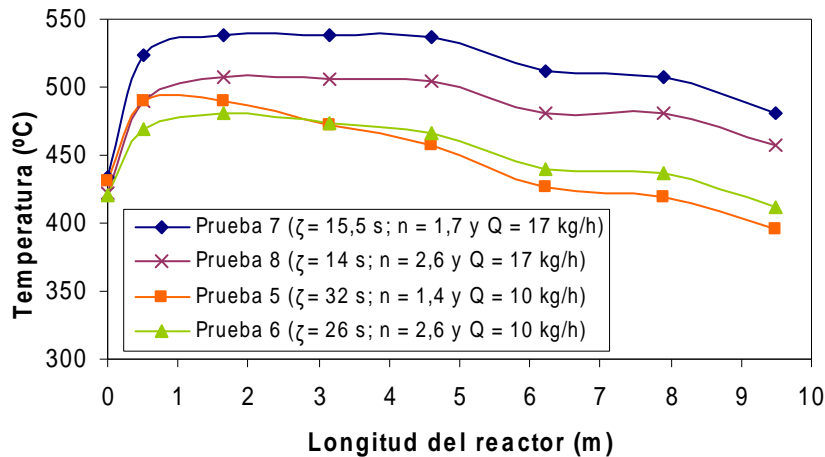


Figura 92. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante (n) sobre el perfil de temperatura de OASC de Biocut 35 con caudales de alimentación líquida de 10 y 17 kg/h (Pruebas 5-8).

Como se puede comprobar en la figura 92, el establecimiento de un mayor caudal de aire necesario para aumentar el coeficiente de exceso de oxidante provoca una disminución de la temperatura media de reacción. Este fenómeno es debido a varias razones:

1.- A diferencia de la alimentación líquida, el aire no se precalienta mediante un sistema de resistencias eléctricas antes de entrar en el reactor, sino que sólo lo hace gracias al intercambiador de tubos concéntricos mediante el cual recibe el calor del efluente del reactor. Por este motivo, cuanto mayor sea n , el calor generado por la reacción se invierte en calentar un caudal de aire mayor y los perfiles de temperatura son inferiores.

2.- A partir de $n = 1,2$ el aumento del coeficiente de exceso no acelera el proceso, ya que la cantidad de oxidante deja de ser un factor que afecte a la cinética de oxidación. No obstante, este efecto en el perfil de temperatura, aunque en principio puede parecer contraproducente, en determinados casos podría emplearse para controlar la reacción y de esta forma obtener el perfil deseado, mejorando el control de la reacción al evitar temperaturas demasiado elevadas.

3.- Derivado de la modificación del perfil de temperaturas y por los caudales existentes en cada caso, a mayor coeficiente de exceso se produce un descenso en el tiempo de residencia del residuo, tal y como se observa en las Figuras 93 y 94. No obstante, estas variaciones no tienen un efecto significativo en la conversión alcanzada ya que en ambos casos los coeficientes de exceso empleados superan en gran medida la cantidad estequiométrica y el tiempo de residencia tampoco limita la reacción.

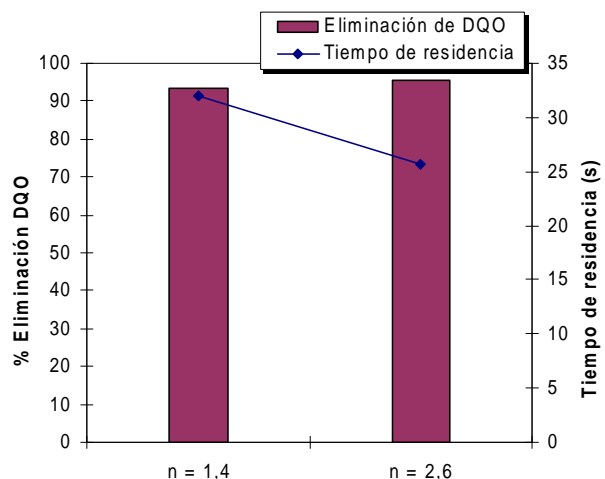


Figura 93. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 con un caudal de alimentación líquida de 10 kg/h (Pruebas 5 y 6).

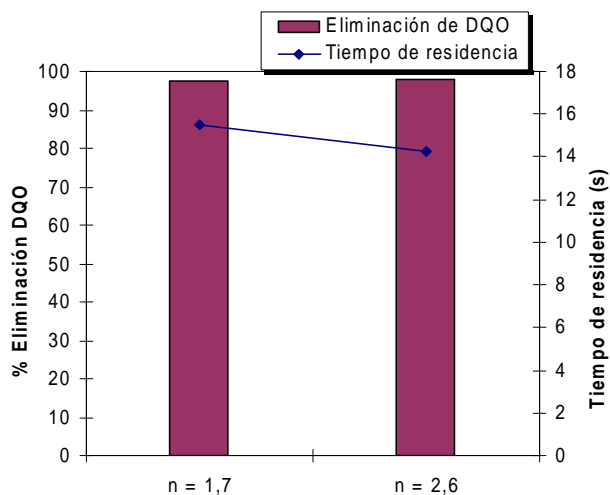


Figura 94. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 con un caudal de alimentación líquida de 17 kg/h (Pruebas 7 y 8).

En general, a partir de los resultados obtenidos se puede establecer de nuevo que el efecto principal sobre el aumento de la conversión se debe al incremento de la temperatura promedio de la prueba al disminuir el coeficiente

de exceso y no afecta significativamente las variaciones en el tiempo de residencia ni la disminución de dicho coeficiente ya que en todos los casos se ha empleado condiciones de exceso de oxidante.

4. 3. 1. 3. EFECTO DEL CAUDAL DE RESIDUO

Por último, para analizar la influencia del caudal de residuo sobre el proceso se comparan dos pruebas realizadas a distintos caudales de alimentación de residuo y distinto caudal de aire para mantener en ambas pruebas el mismo coeficiente de exceso (Pruebas 6 y 8). A su vez, también se comparan dos pruebas realizadas a distintos caudales de alimentación de residuo e igual caudal de aire, modificándose de esta forma el coeficiente de exceso existente en cada caso (Pruebas 6 y 7). Los datos correspondientes a estas pruebas se han presentado en el apartado 4. 3. 1. 2. de *Discusión de Resultados*. En las figuras 95 y 96 se presentan los perfiles de temperatura y el efecto sobre la eliminación de DQO para las pruebas 6 y 8, respectivamente. La comparación de perfiles y eliminación de DQO para las pruebas 6 y 7 se muestran en las figuras 97 y 98.

Como se puede observar al aumentar el caudal de residuo alimentado al sistema se produce un incremento en la temperatura promedio, lo que conduce a un mayor porcentaje de eliminación de DQO en ambos casos, es decir, no afecta mantener o aumentar el caudal de aire. Hay que destacar que en todas las pruebas de OASC de Biocut 35 llevadas a cabo en planta piloto se tienen números de Reynolds elevados ($Re > 10000$), encontrándose en todos los casos en régimen turbulento.

Para aumentar el caudal de residuo y mantener el mismo coeficiente de exceso se debe aumentar el caudal de aire, lo que disminuiría la temperatura promedio, como se ha observado en el apartado anterior. Pero este hecho no se produce ya que estamos aumentando, a la vez, el caudal de residuo, es decir, aumenta la cantidad de Biocut 35 que entra en el reactor para oxidarse y generar mayor cantidad de calor.

En el caso de mantener el caudal de aire, disminuyendo por tanto el coeficiente de exceso, se observa un mayor aumento en el perfil de temperatura que en el caso anterior (igual coeficiente de exceso), ya que existe mayor cantidad de materia orgánica que se oxida frente al mismo caudal de aire con el que intercambiar el calor producido.

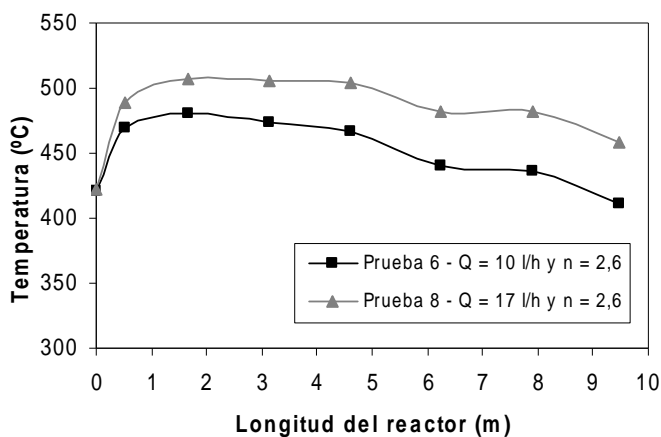


Figura 95. Efecto del caudal de residuo sobre el perfil de temperaturas en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo coeficiente de exceso.

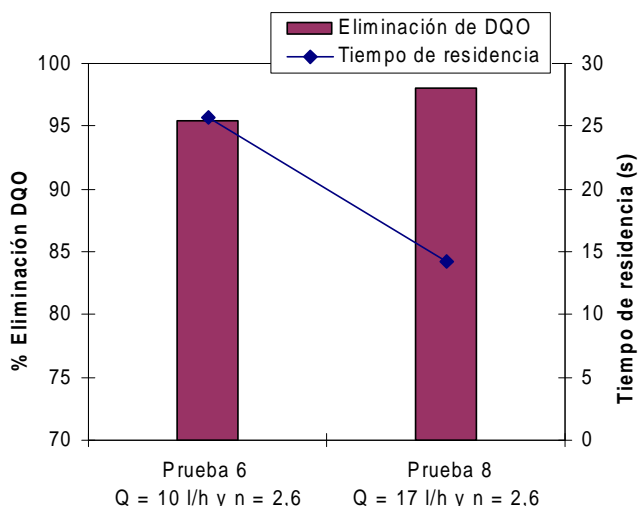


Figura 96. Efecto del caudal de residuo sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo coeficiente de exceso.

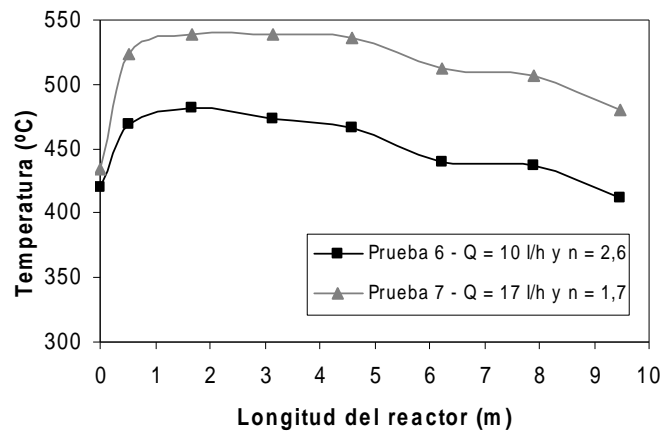


Figura 97. Efecto del caudal de residuo sobre el perfil de temperaturas en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo caudal de aire.

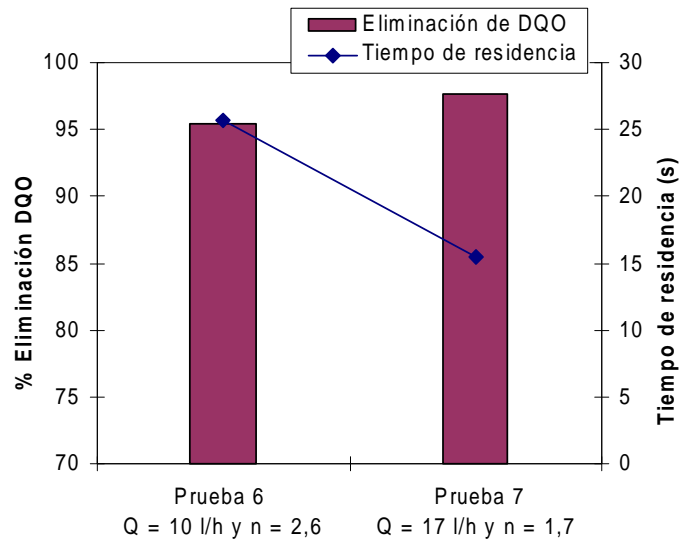


Figura 98. Efecto del caudal de residuo sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo caudal de aire.

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que interesa aumentar el caudal de residuo a tratar, a la vez que disminuir el coeficiente de exceso ($n = 1,2 - 1,5$). Estas condiciones producen un incremento en el perfil de temperatura a lo largo del reactor aumentando la eficacia de eliminación del proceso y además, se favorece la obtención del régimen autotérmico. Además, no se puede olvidar que se está aumentando el volumen de residuo tratado en la unidad de tiempo, es decir, la capacidad de tratamiento de la planta, que interesa que sea lo mayor posible. El límite está en la temperatura máxima de operación de la planta, por lo que se podría aumentar el coeficiente de exceso de oxidante en el caso de un residuo de muy elevada concentración.

La planta piloto en la que se ha realizado este estudio presenta ciertas limitaciones desde un punto de vista operacional por las cuales no ha sido posible profundizar más en este estudio de influencia de las variables de operación. Por un lado el caudal de aire mínimo con el que se puede trabajar da lugar a coeficientes de exceso superiores a la unidad, con lo cual no es posible reducir el coeficiente por debajo de 1,4 para ver cómo afecta al resultado final. Además, la corriente de aire no se precalienta hasta temperaturas similares a las de la corriente líquida, lo que nos limita la temperatura máxima de la mezcla (residuo/aire) a la entrada del reactor.

En la práctica se pueden realizar modificaciones en la planta piloto para solucionar estos inconvenientes y tener más versatilidad. No obstante, se obtienen conversiones del 95-98%, datos que resultan de plena validez para demostrar a escala de planta piloto la eficacia del proceso de oxidación en agua supercrítica como alternativa posible al tratamiento de residuos de taladrinas de las industrias de mecanizado, que es uno de los objetivos fundamentales de la presente Tesis Doctoral.

4. 3. 2. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA EN PLANTA PILOTO

A partir del simulador construido para modelizar el comportamiento de la planta piloto, se puede llevar a cabo el estudio de optimización del proceso de OASC de fenol en este sistema fijando como función objetivo que la conversión de fenol sea el 99,9% y mediante el empleo del módulo SPEC, iterar el valor de una variable determinada (por ejemplo, temperatura de entrada, caudal, volumen del reactor). La optimización se ha realizado a través de diferentes simulaciones de OASC de fenol en la que la concentración inicial es de 80 g fenol/l (este valor corresponde a la solubilidad máxima del fenol en agua); un coeficiente de exceso $n=1,2$; una presión constante de 250 bar y el correspondiente coeficiente de pérdidas de calor (L). La primera simulación se ha llevado a cabo fijando un caudal total líquido de 10 l/h para estimar la temperatura inicial en el reactor que sería necesaria para alcanzar esa eliminación del 99,9% en esas condiciones. Los resultados de la optimización muestran que sería necesaria una temperatura de 525 °C a la entrada del reactor para alcanzar la conversión deseada. En la figura 99 se muestra el perfil de temperatura y las fracciones molares de fenol, oxígeno y dióxido de carbono obtenidas en esta optimización. Como se puede observar, en este caso se alcanzan temperaturas superiores a 650 °C en el reactor, por tanto, mayores a la temperatura de diseño del reactor, por lo que no son condiciones viables para el proceso. En la segunda simulación, para una temperatura inicial de 400°C en el reactor, se calcula el caudal de alimentación líquida, siendo necesario un caudal de 0,7 l/h. Este caudal tan reducido no resulta adecuado para obtener un proceso óptimo. Por último, si la temperatura inicial es de 400°C y el caudal es de 10 l/h, la simulación optimiza la longitud del reactor, siendo necesario 20 m de reactor para obtener 99,9% de conversión del fenol. Los datos obtenidos en esta simulación se presentan en la figura 100. De las simulaciones realizadas, la posibilidad de aumentar la longitud del reactor sería la más adecuada con vistas a un escalamiento de la planta, aunque realmente en este caso, a partir de los 15 m ya se alcanza una conversión mayor del 99%. Por lo tanto, la longitud total del reactor vendría determinada en función de la precisión en torno al 99,9% que se desee obtener.

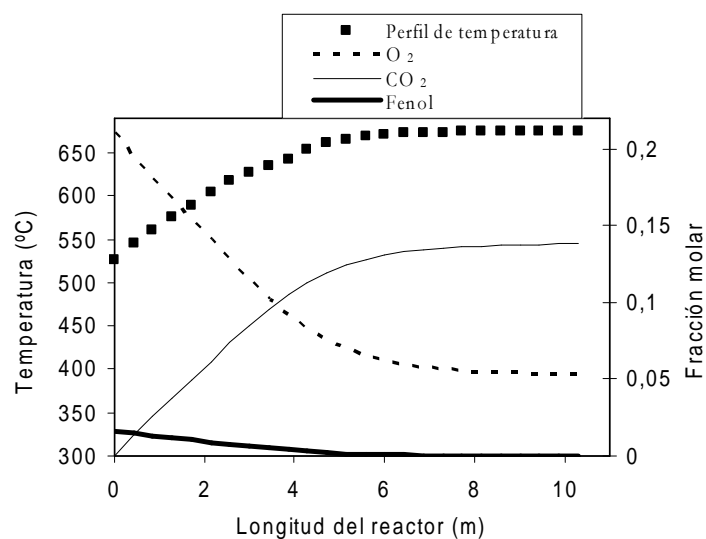


Figura 99. Optimización del perfil de temperatura y fracciones molares para un experimento con un caudal de alimentación líquida de 10 l/h, 80 g fenol/l, $n = 1,2$ y 250 bar.

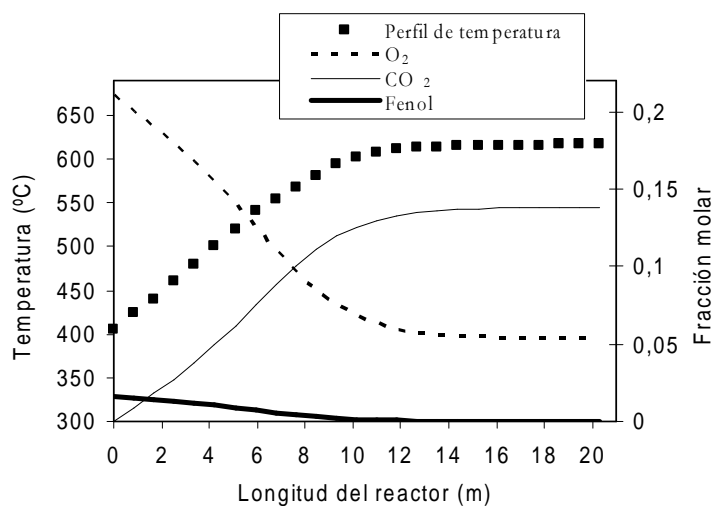


Figura 100. Optimización del perfil de temperatura y fracciones molares para un experimento con 400 °C de temperatura inicial en el reactor, un caudal de alimentación líquida de 10 l/h, 80 g fenol/l, $n = 1,2$ y 250 bar.

4. 3. 3. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE VINAZAS

4. 3. 3. 1. OXIDACIÓN DE VINAZAS EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS A ESCALA DE LABORATORIO

En un trabajo previo del grupo de investigación (Miranda, 2005) se estudió a escala de laboratorio la oxidación hidrotérmica de vinazas en condiciones subcríticas empleando el equipo en discontinuo descrito en el apartado de *Material y Métodos*. Los resultados obtenidos demuestran que en estas condiciones el proceso se ajusta satisfactoriamente a una cinética de pseudo primer orden, aunque en el rango de temperaturas analizado (160-240°C) no es posible obtener más del 50% de depuración del residuo en términos de DQO. Mediante la ecuación cinética obtenida en dicho trabajo de investigación se calculó el tiempo necesario para depurar el vertido de vinazas a diferentes temperaturas de reacción, resultando tiempos elevados; en concreto, para 350°C se necesitarían 52,7 minutos.

En el presente trabajo, se amplía dicho estudio de oxidación hidrotérmica de vinazas en condiciones supercríticas con el objetivo de encontrar unas condiciones de operación en las que las vinazas puedan ser eliminadas en su totalidad. Para realizar el estudio cinético se ha empleado el dispositivo en continuo a escala de laboratorio, descrito en el apartado de *Material y Métodos*. La presión se ha mantenido fija en 250 bar y se ha trabajado en un rango de temperaturas comprendido entre 400 y 500°C. Todas las pruebas se han llevado a cabo con un exceso de oxidante en torno al 100%, es decir, un coeficiente de exceso de oxígeno $n=2$. El oxidante empleado ha sido oxígeno que procede de la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno contenido en una disolución acuosa. La completa descomposición del peróxido de hidrógeno en los precalentadores antes de entrar en contacto con el residuo a oxidar se verificó en un trabajo de investigación previo del grupo (Portela y col., 2001a)

El seguimiento de la reacción se ha realizado en base al análisis de la DQO de las muestras líquidas de entrada y salida al sistema. Asimismo se ha analizado el efluente gaseoso resultante de las pruebas realizadas.

4. 3. 3. 1. 1. ELIMINACIÓN DE DQO

En todos los casos las pruebas se han llevado a cabo en condiciones supercríticas, a una presión fija de 250 bar. Asimismo, el rango de temperaturas estudiado ha sido el comprendido entre 400 y 500°C. La DQO inicial en el punto de mezcla del reactor expresada en condiciones ambientales ha sido de aproximadamente 5 g O₂/l. La elección de esta concentración está justificada por los siguientes motivos:

- Por una parte, interesa una concentración elevada, próxima a la concentración real del residuo, para minimizar errores de tipo analítico, (fundamentalmente el análisis de la fase gaseosa), a la vez que los resultados obtenidos sean más representativos del residuo real.
- Por otro lado, existen dos limitaciones de tipo operacional insalvables que impiden utilizar concentraciones elevadas, como son:
 - 1) La necesidad de condiciones isotérmicas en el reactor, en consecuencia, debido a que la reacción de oxidación es exotérmica, no es posible trabajar con concentraciones demasiado elevadas.
 - 2) Teniendo en cuenta el rango de caudales suministrados por las bombas y el exceso de oxidante requerido, la concentración de alimentación está limitada por el aporte de oxígeno que es posible suministrar a partir de una disolución de peróxido de hidrógeno al 33% p/v.

En la figura 101 se muestran los porcentajes de eliminación de DQO frente al tiempo de residencia obtenidos en los distintos experimentos. Los resultados obtenidos muestran una clara dependencia del grado de depuración de las vinazas conseguido con la temperatura de operación. Si se toma como referencia un tiempo de unos 9 segundos, el porcentaje de eliminación de DQO pasa de ser de un 40% cuando se opera a 425°C, a un 85% cuando la temperatura es de 500°C. Hay que destacar que incluso a temperaturas de 500°C no se obtiene eliminación

completa posiblemente debido a que existen compuestos refractarios que son difíciles de oxidar procedentes de la composición de las vinazas o intermedios producidos durante el proceso de oxidación.

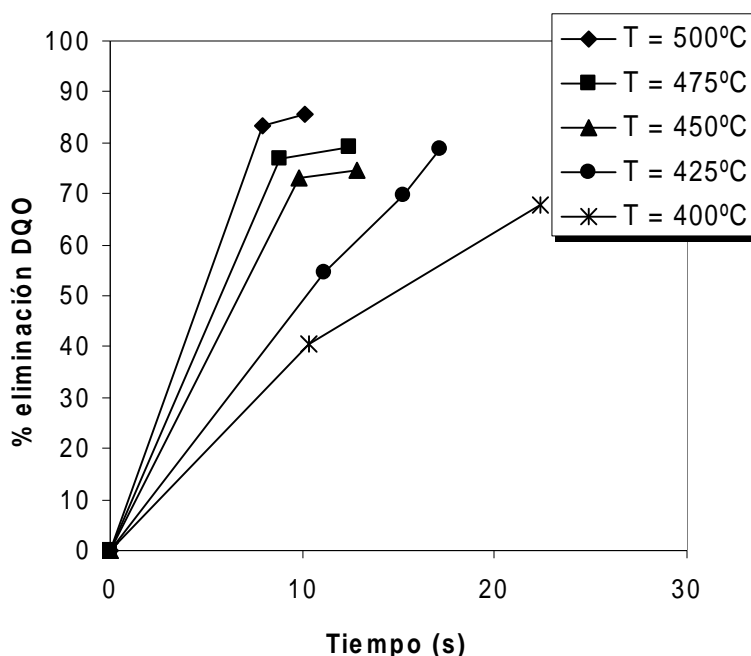


Figura 101. Porcentaje de eliminación de la DQO en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio con exceso de oxidante, $n \approx 2$. La presión se ha mantenido fija en 250 bar.

4. 3. 3. 1. 2. AJUSTES DE LOS DATOS DE DQO

Como queda reflejado en el apartado de *Antecedentes Bibliográficos*, es posible predecir la cinética de oxidación de un residuo en base a la evolución de la DQO. Teniendo en cuenta además, que se trabaja en condiciones de exceso de oxidante, se puede considerar una cinética de pseudo-primer orden. La ecuación cinética general para la oxidación hidrotérmica, con la concentración de materia orgánica expresada en términos de DQO, quedaría como:

$$-r_{DQO} = -\frac{d[DQO]}{d\tau} = k \cdot [DQO]^1 \quad (29)$$

siendo k, la constante cinética de pseudo primer orden.

Aplicando el método integral de análisis de datos cinéticos se obtiene la ecuación:

$$-\ln \frac{[DQO]}{[DQO]_0} = k \cdot \tau \quad (30)$$

De este modo, representando $-\ln ([DQO]/[DQO]_0)$ frente a τ , se obtiene una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es el coeficiente cinético k, que puede ser así fácilmente calculado siempre que los datos se ajusten a la cinética supuesta. En la figura 102 se muestran los resultados del ajuste de los datos experimentales a dicha ecuación.

Asimismo, en la tabla 39, se presentan los resultados correspondientes a los coeficientes de velocidad (k) obtenidos en el ajuste y los coeficientes de correlación (r^2) para cada una de las temperaturas.

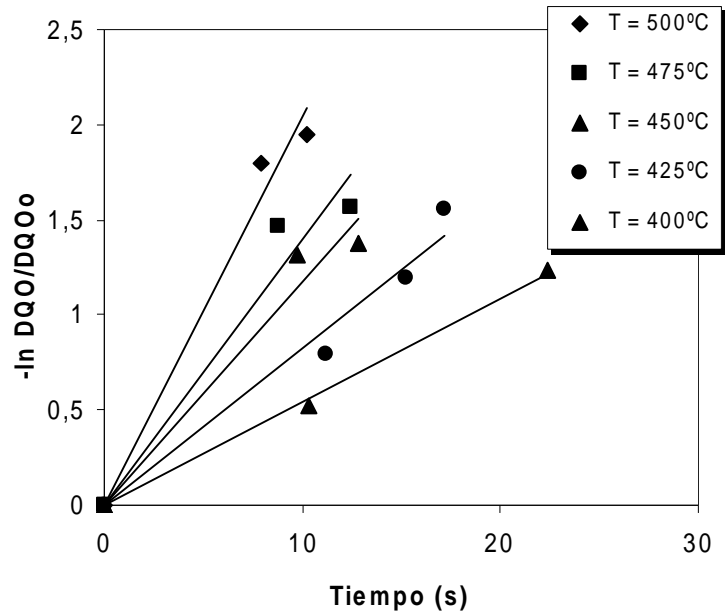


Figura 102. Ajuste de los datos de eliminación de DQO a cinética de pseudo-primer orden en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio.

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹)	r ²
500	0,2049	0,98
475	0,1395	0,95
450	0,1173	0,97
425	0,0823	0,97
400	0,0542	0,99

Tabla 39. Valores obtenidos de las constantes de velocidad, k (s⁻¹) del ajuste de pseudo-primer orden en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio.

Evidentemente, para comprobar la validez de la ecuación cinética propuesta, sería recomendable utilizar un mayor número de datos experimentales en el ajuste. No obstante, cuando se trabaja a temperatura elevada, debido a la extrema velocidad de reacción, en los primeros segundos de reacción se ha oxidado la

mayor parte de la materia orgánica presente, por lo que no ha sido posible obtener más datos experimentales. El error que conlleva realizar un ajuste lineal con un número bajo de datos se une a los errores inevitables que se generan durante la toma de muestras y la realización de los distintos análisis llevados a cabo. Sin embargo, es posible verificar si los valores de k obtenidos son adecuados comprobando que siguen una dependencia adecuada respecto a la temperatura de la reacción, tal y como se demuestra en el apartado siguiente.

4.3.3.1.3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación es bastante acusado, ya que el coeficiente de velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura del sistema. Esta dependencia se ajusta de forma satisfactoria mediante la expresión de la ley de Arrhenius

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (31)$$

donde

E_a es la energía de activación (J/mol)

R es la constante de los gases (8,314 J/mol·K)

A es el factor pre-exponencial, también llamado factor de frecuencia (s^{-1})

T es la temperatura absoluta (K)

Para estimar el término dependiente de la temperatura, puede transformarse la ecuación anterior tomando logaritmos neperianos, de modo que puede hacerse una representación de los datos del coeficiente de velocidad a distintas temperaturas, obteniendo el valor de la energía de activación a partir de la pendiente resultante.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (32)$$

En la figura 103 se presenta el ajuste obtenido para los datos cinéticos obtenidos en base a la eliminación de DQO. La buena correlación que existe entre los coeficientes de velocidad (k) obtenidos para cada una de las temperaturas, corroboran que la suposición de pseudo-primer orden es perfectamente coherente.

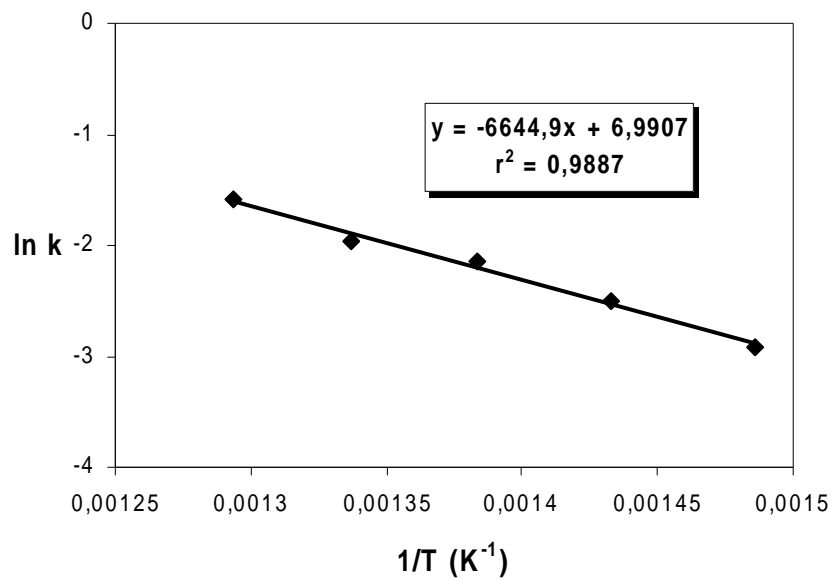


Figura 103. Representación de Arrhenius para los coeficientes de velocidad, k (s^{-1}), obtenidos frente a $1/T$ (con T en K) para cada una de las temperaturas en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio.

En la tabla 40 aparecen recogidos los valores del factor pre-exponencial y energía de activación de la ecuación de Arrhenius que se han obtenido del ajuste. Los valores de ambos parámetros se muestran con un intervalo de confianza del 95%.

	A (s ⁻¹)	E _a (KJ/mol)
Datos de DQO	(1,087 ± 0,281)10 ³	55,3 ± 10,8

Tabla 40. Resultados del ajuste a la ecuación de Arrhenius con un intervalo de confianza del 95% para las pruebas realizadas del proceso OASC para vinazas a escala de laboratorio.

4.3.3.1.4. ADECUACIÓN DE LA ECUACIÓN CINÉTICA OBTENIDA A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

La ecuación cinética global para predecir la desaparición de la concentración de DQO en la oxidación hidrotérmica de vinazas queda expresada a través de la ecuación:

$$-r_{DQO} = -\frac{d[DQO]}{d\tau} = 1086,5 \cdot \exp\left(-\frac{55259}{R \cdot T}\right) \cdot [DQO] \quad (33)$$

siendo el tiempo τ , en segundos, la temperatura T, en grados Kelvin, la concentración de DQO en mg O₂/l y R es la constante de los gases (R = 8,314 J/mol·K).

A partir de esta ecuación (33) en su forma integrada, conocidas las condiciones de operación en el reactor, se puede obtener la DQO a la salida del mismo, y por tanto el porcentaje de eliminación conseguido. En la figura 104 se muestra la evolución de la DQO normalizada frente al tiempo para las distintas temperaturas de operación ensayadas. Las curvas corresponden a las predicciones de la ecuación cinética mientras que los símbolos corresponden a los datos experimentales.

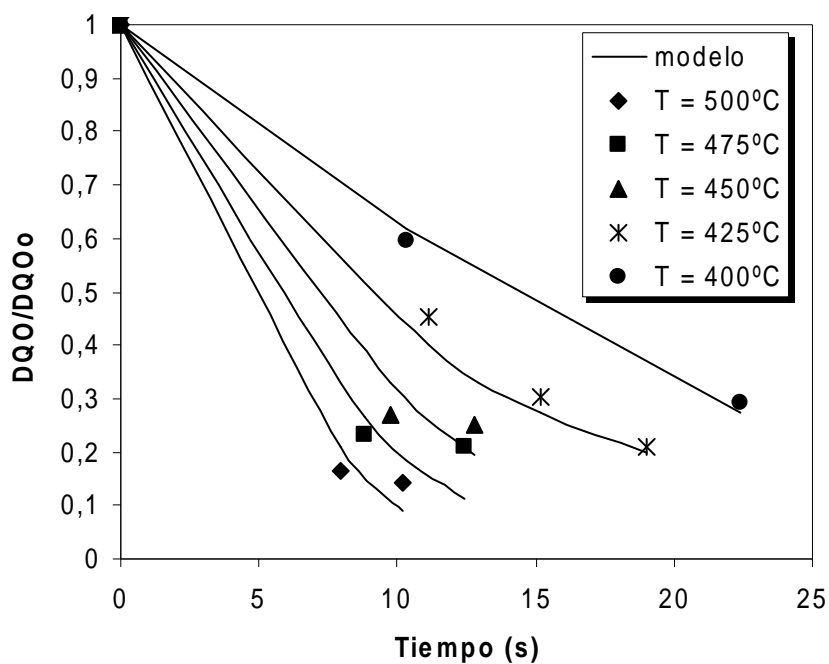


Figura 104. Adecuación del modelo a las pruebas realizadas para condiciones de exceso de oxidante, $n \approx 2$ para OASC de vinazas a escala de laboratorio.

En este caso, el ajuste de los datos experimentales a la ecuación resulta bastante adecuado como se puede constatar en la figura 105 en la que se representa la conversión que predice la ecuación cinética frente a la conversión experimental para las pruebas realizadas.

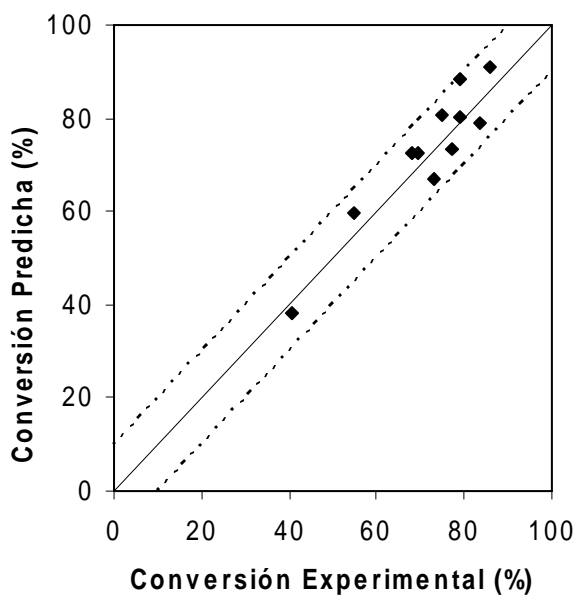


Figura 105. Conversión que predice el modelo cinético frente a conversión experimental para las pruebas de oxidación hidrotérmica de vinazas con $n \approx 2$ a escala de laboratorio.

Como puede observarse en dicha figura, para todo el intervalo de conversiones se obtienen predicciones bastante aceptables, siempre con desviaciones menores al 10% (marcado por las líneas discontinuas). La existencia de valores por encima y por debajo de la diagonal indica que no existe un error sistemático en el modelo, siendo de carácter aleatorio las diferencias encontradas. Por lo cual, se puede afirmar que la ecuación cinética propuesta es válida en general para la oxidación hidrotérmica de las vinazas, siempre y cuando las condiciones de operación: temperatura, presión, oxidante y exceso empleado, sean del mismo rango que el empleado en las pruebas con las que se ha obtenido el modelo.

4.3.3.1.5. EVOLUCIÓN DEL EFLUENTE GASEOSO

El grado de avance de la oxidación hidrotérmica se ha determinado hasta el momento a partir de la reducción del contenido orgánico en el efluente líquido como reducción de la DQO. No obstante, resulta de gran importancia el análisis del efluente gaseoso ya que el objetivo fundamental de la oxidación supercrítica es generar efluentes exentos de contaminantes. Entre los posibles productos gaseosos, los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el monóxido de carbono son los más contaminantes. Como queda recogido en el apartado de *Antecedentes*, mientras que generalmente en las condiciones de operación del proceso OASC no se generan óxidos de nitrógeno, sí es habitual la formación de monóxido de carbono como producto de oxidación incompleta del proceso. Por tanto, resulta de interés conocer las condiciones en las que se genera para intentar minimizar su presencia en el efluente gaseoso.

Los productos mayoritarios detectados en el efluente gaseoso de las pruebas han sido CO_2 y O_2 , y, en menor proporción y/o de forma puntual se han detectado además CO , CH_4 , H_2 y N_2 . De éstos, el CO_2 , CO y CH_4 se han cuantificado como productos de la oxidación de las vinazas. El CO_2 es el producto final de la reacción de oxidación, mientras que el CO es un producto de la oxidación incompleta de la materia orgánica. La presencia de O_2 se debe a su utilización en exceso. La formación de CH_4 , aunque se ha detectado en la mayoría de las pruebas de oxidación de vinazas, no resulta de gran importancia por sus bajas concentraciones. Esta formación de CH_4 podría explicarse en base a la existencia de rutas de pirólisis/hidrólisis que tienen lugar paralelamente a la oxidación y también puede haberse generado en el período de precalentamiento. El CH_4 generado, debido a su elevada energía de activación, 179 kJ/mol, requeriría mayores tiempos de reacción y/o mayores temperaturas para ser posteriormente oxidado hasta CO_2 (Webley y Tester, 1991).

En la figura 106 se muestra una comparación de la composición de la fase gaseosa final que se obtiene con respecto a cada uno de los gases obtenidos como productos de oxidación a distintas temperaturas de operación. Se observa como la producción de CO y CH_4 es prácticamente despreciable en todos los casos,

mientras que la conversión hasta CO₂ aumenta con la temperatura. El resto de la composición gaseosa que no se ha representado en la gráfica es prácticamente oxígeno, lo que confirma la existencia de exceso de oxidante durante las pruebas, quedando gran cantidad sin consumirse tras el periodo de reacción.

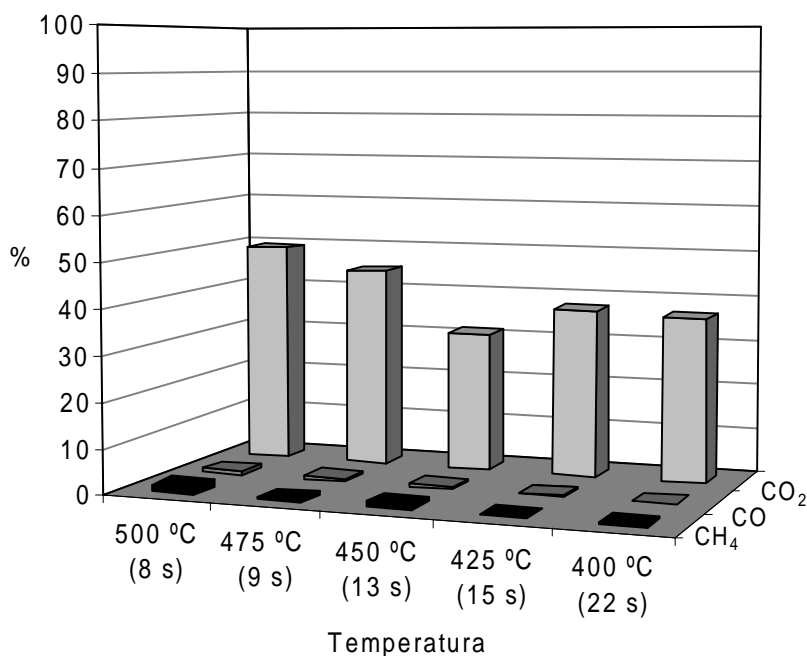


Figura 106. Comparación de los distintos productos gaseosos obtenidos mediante la oxidación de las vinazas a distintas temperaturas. Entre paréntesis aparecen recogidos los tiempos de residencia de cada prueba.

4. 3. 3. 1. 6. BALANCES DE CARBONO

Durante la realización de varias de las pruebas de OASC de vinazas a escala de laboratorio se produjeron algunos problemas de obstrucción en el equipo experimental. Este hecho puede ser debido a retenciones de pequeñas fracciones del residuo en el interior del sistema. Para poder comprobar esta suposición se realizan los balances de carbono de las pruebas llevadas a cabo, de modo que se contabilice todo el carbono alimentado al sistema y se compara con el obtenido en los efluentes líquido y gaseoso.

La realización de un balance de carbono al sistema nos permite evaluar las posibles interferencias que puedan producirse en la realización de las pruebas experimentales. Así, en el cálculo de la conversión alcanzada en una prueba concreta, pueden llegarse a resultados erróneos si una fracción del residuo queda retenida en el interior del sistema o si algunos componentes no son detectados a la salida del mismo. Estos problemas pueden ser más probables y acusados en el caso de residuos complejos, como es el caso de las vinazas, cuya composición puede incluir multitud de componentes, algunos de los cuales pueden quedar adheridos a las paredes.

El balance de carbono para una determinada prueba, una vez alcanzado el estado estacionario, se realiza en base a la siguiente ecuación:

$$C_{\text{ENTRADA}} = C_{\text{SALIDA LÍQUIDO}} + C_{\text{SALIDA GAS}} \quad (34)$$

$$\left[\frac{\text{mgC}}{\text{min}} \text{alimentación} \right] = \left[\frac{\text{mgC}}{\text{min}} \text{efluente líquido} \right] + \left[\frac{\text{mgC}}{\text{min}} \text{efluente gaseoso} \right]$$

Los cálculos realizados para cada uno de estos términos se resumen a continuación:

- a) C_{ENTRADA} : En función de la concentración (en términos de COT, es decir, mgC/l) del residuo a su entrada en el reactor y teniendo en cuenta el caudal de

la bomba de alimentación del residuo (mg/min, medidos experimentalmente en cada prueba), se estiman los mgC/min que entran al reactor.

- b) $C_{\text{SALIDA LÍQUIDO}}$: A partir de la concentración (en términos de COT, es decir, mgC/l) que presenta el efluente líquido (mgC/l) y el caudal total medido experimentalmente para dicho efluente (mg/min), se evalúan los mgC/min que abandonan el reactor en esta fase.
- c) $C_{\text{SALIDA GAS}}$: Conocido el caudal del efluente gaseoso generado en cada prueba y analizados los porcentajes de CO₂, CO y CH₄ que componen dicho gas, puede calcularse los mgC/min a la salida del reactor en la fase gaseosa.

Una vez conocidos todos los términos del balance, el porcentaje de cierre del balance de carbono, que se expresará como %C, se ha calculado en base a la siguiente ecuación:

$$\% C = \frac{\text{mgC} / \text{min SALIDA LIQUIDO} + \text{mgC} / \text{min SALIDA GAS}}{\text{mgC} / \text{min ENTRADA}} \times 100 \quad (35)$$

En general, el balance de carbono se realiza en las pruebas llevadas a cabo a escala de laboratorio y no en aquellas realizadas en planta piloto, ya que las posibles interferencias que se pudieran producir en el proceso de oxidación de cada tipo de residuo quedan establecidas a escala de laboratorio.

En la tabla 41 se presentan los resultados obtenidos para los balances de carbono de tres de las pruebas de oxidación de vinazas llevadas a cabo. Para el resto de pruebas se obtienen resultados similares.

Prueba	T (°C)	ENTRADA (mgC/min)	SALIDA LÍQUIDO (mgC/min)	SALIDA GAS (mgC/min)	Balance (%C)
1	450	52,47	7,73	30,57	72,9
2	425	35,58	7,61	18,26	72,7
3	400	33,23	6,68	15,63	67,1
PROMEDIO					71

Tabla 41. Balances de carbono para tres de las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio. En todos los casos la presión de operación es de 250 bar.

Como se puede observar, se obtienen balances de carbono bastante inferiores al 100% teórico, lo que indica que en el sistema se puede estar reteniendo parte de la materia orgánica contenida inicialmente en la alimentación, posiblemente durante el período de precalentamiento de la línea por la que circula el residuo. Desviaciones de aproximadamente el 10% sobre el 100% teórico pueden atribuirse a los numerosos cálculos realizados que incluyen diversas medidas experimentales que llevan asociadas un determinado grado de error. Puesto que las diferencias con el 100% teórico en estos casos son bastante elevadas para deberse a errores analíticos, se debe de tratar de una acumulación en los precalentadores. Por esta causa, hay que tomar con precaución los valores cinéticos obtenidos en el apartado 3. 2. 1. 5. de *Discusión de Resultados* ya que puede ser que la eliminación real sea menor que la predicha. Este tipo de problemas de taponamientos en el sistema lo pueden presentar diversos residuos y para poder evitarlos se pueden llevar a cabo experimentos en los que el residuo se introduce directamente en el reactor sin atravesar los precalentadores eléctricos. Esta es la solución por la que se opta en las pruebas realizadas en planta piloto mediante el empleo de la segunda línea de corriente líquida (apartado 3. 2. 2. de *Discusión de Resultados*).

4. 3. 3. 1. 7. COMPARACIÓN DE LA OASC DE VINAZAS FRENTE A OTROS RESIDUOS PREVIAMENTE ESTUDIADOS

Como se observa en la tabla 14 de *Material y Métodos* existen trabajos previos del grupo de investigación donde se estudió el proceso de oxidación hidrotérmica de varios residuos. Portela (2000) realizó un estudio cinético de oxidación hidrotérmica de una taladrina semisintética, correspondiente a una formulación simplificada del Servol 2GM, en adelante Servol, que es otro de los fluidos de corte más usados en la factoría DELPHI AUTOMOTIVE SYSTEMS. Sánchez-Oneto (2005) estudió la cinética de oxidación de otra taladrina semisintética, Biocut 35. Por ello, a modo de comparativa se analizan los resultados obtenidos para las distintas taladrinas estudiadas, Servol y Biocut, junto con el residuo estudiado en esta Memoria, las vinazas. En la tabla 42 se compara la cinética de la reacción de

cada caso, a partir de la comparación de los coeficientes de velocidad obtenidos para cada una de las temperaturas estudiadas.

Los experimentos se llevaron a cabo en el mismo dispositivo experimental de la UCA para la oxidación hidrotérmica en continuo, que el empleado en la presente Memoria, sólo que la longitud de la tubería de acero inoxidable AISI 316L con la que está construido el reactor tubular en el caso del Servol era menor, y por tanto, el volumen final de reactor ha pasado de tener 40 ml a los actuales 80 ml.

Los experimentos realizados para las distintas taladrinas se llevaron a cabo con exceso de oxidante en torno al 200% (n=3), en el caso de las vinazas se realizó con un exceso de oxidante en torno al 100% (n=2). Esta diferencia no debe ser importante, ya que, como se ha comentado en varias ocasiones anteriores, a partir de un coeficiente de exceso n=1,2, el aumento de la cantidad de oxidante adicionado al medio no influye significativamente en el proceso de oxidación hidrotérmica.

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹) Vinazas	k (s ⁻¹) Biocut ^(a)	k (s ⁻¹) Servol ^(b)
400	0,0542	0,0491	0,0651
425	0,0823	0,0692	0,1257
450	0,1173	0,1084	0,1939
475	0,1395	0,1492	0,3088
500	0,2049	0,2070	0,4296

Tabla 42. Resultados del ensayo de cinética de pseudo-primer orden para los datos de DQO para las taladrinas semisintéticas estudiadas y las vinazas. ^(a)Sánchez-Oneto, (2005) ^(b)Portela, (2000).

En la tabla 43 se muestran los valores de los coeficientes de velocidad obtenidos del ajuste a una cinética de pseudo-primer orden para los datos de eliminación de DQO. Los valores de las coeficientes de velocidad para el caso del Servol son prácticamente el doble de los correspondientes para el caso del Biocut y las vinazas, lo que indica que la cinética de eliminación del Servol es más rápida que la del Biocut y vinazas y en consecuencia se necesitarán temperaturas algo menores y/o reactores de volúmenes menores para obtener un determinado grado de eliminación de la DQO.

En la tabla 43 se muestran los valores para la energía de activación, E_a , y el factor preexponencial, A para cada residuo. A su vez, en la figura 107 se comparan los resultados predichos por los modelos obtenidos para cada residuo a temperaturas de 400, 450 y 500°C.

Residuo	A (s^{-1})	E_a (kJ/mol)
Servol (Portela, 2000)	$(1,676 \pm 1,344) \cdot 10^5$	$78,9 \pm 9,3$
Biocut (Sánchez-Oneto, 2005)	$(3,207 \pm 0,222) \cdot 10^3$	$62,2 \pm 3,4$
Vinazas	$(1,087 \pm 0,281) \cdot 10^3$	$55,3 \pm 10,8$

Tabla 43. Parámetros de Arrhenius para la oxidación supercrítica de taladrinas semisintéticas, correspondiente a la cinética de eliminación de DQO.

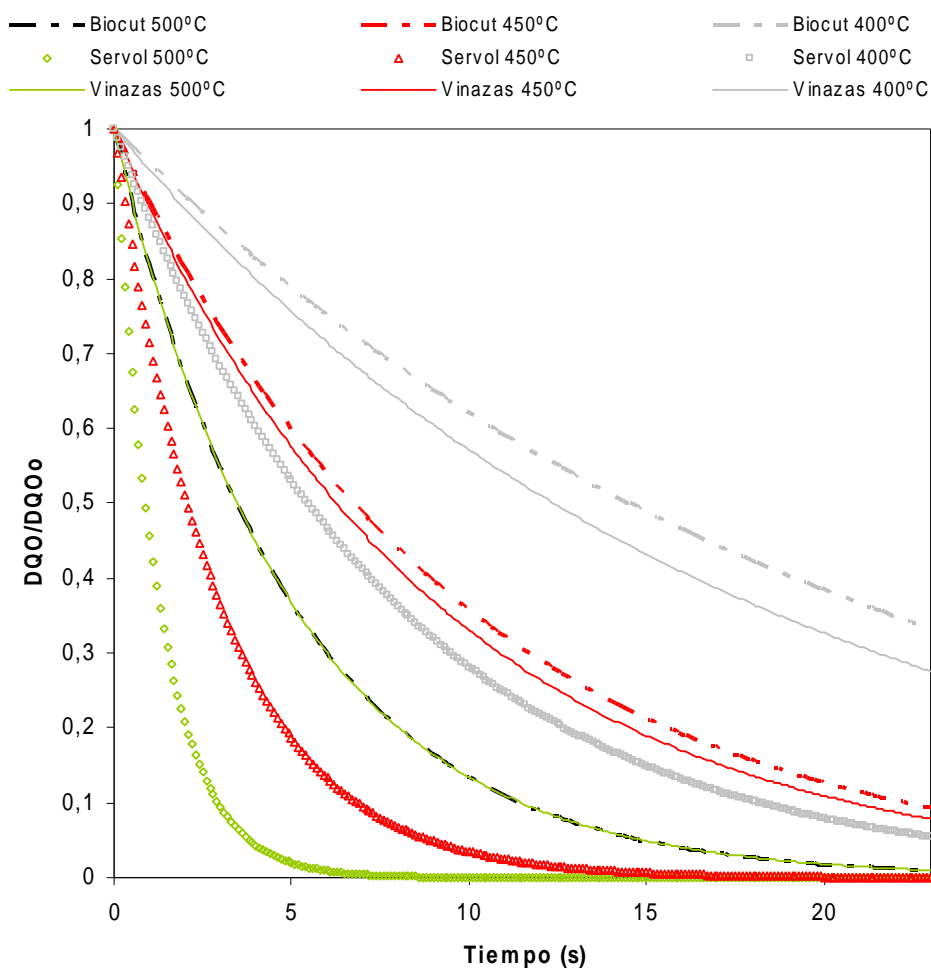


Figura 107. Comparación del proceso OASC de dos taladrinas semisintéticas y las vinazas. En todos los casos la presión es de 250 bar.

En la figura 107 se observa, de igual forma, que la velocidad de eliminación de DQO para el caso del Servol es mayor que para el caso del Biocut y las vinazas, para todas las temperaturas de operación estudiadas. Siendo similares las velocidades de eliminación de la materia orgánica obtenidas para el Biocut y las vinazas. Aunque en el caso de las vinazas, los valores obtenidos se deben de tomar con precaución, ya que como se ha comentado anteriormente, en las pruebas experimentales empleadas para obtener la cinética de oxidación de este residuo

presentan una eliminación de DQO mayor al considerar la eliminación por el proceso de oxidación junto con la acumulación de materia orgánica en el sistema.

4. 3. 3. 2. OXIDACIÓN HIDROTÉRMICA DE VINAZAS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

A continuación se procede a realizar el estudio del proceso de oxidación hidrotérmica de vinazas a escala de planta piloto. Como aparece recogido en el apartado 3. 3. de *Material y Métodos* la planta piloto dispone de dos líneas independientes de alimentación de residuo en fase líquida: la primera de ellas pasa a través de los precalentadores eléctricos mientras que la segunda impulsa la corriente líquida justo al inicio del reactor, sin pasar por los precalentadores. Esta segunda línea constituye la patente que el grupo de investigación posee, la cual permite entre otras ventajas, tratar residuos que presentan problemas de acumulación de materia orgánica en el sistema. Los resultados obtenidos a escala de laboratorio de oxidación de vinazas no permiten cerrar los balances de carbono posiblemente por esta acumulación en el período de precalentamiento, por ello las pruebas realizadas en planta piloto se llevan a cabo impulsando las vinazas a través de la segunda línea. A su vez, por la primera línea se impulsa agua con el menor caudal que permite la bomba situada en esta línea. Este caudal de agua pasa a través de los precalentadores eléctricos obteniendo la temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso hidrotérmico. Las muestras de vinazas procedentes de la destilería presentan una DQO en torno a 29,6 g O₂/l. Al mezclarse las corrientes procedentes de ambas líneas de alimentación evidentemente se produce una dilución del residuo y se disminuye la concentración a la entrada del reactor. En la tabla 44 se muestran las condiciones de operación y los distintos valores obtenidos en las pruebas de oxidación llevadas a cabo en las que se va modificando el caudal de la segunda línea de alimentación y con ello la concentración inicial de vinazas. Se llevaron a cabo tres pruebas empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire suministrado por el compresor. En la figura 108 se presenta el perfil de temperatura obtenido en la prueba 1. Solamente se representa el perfil de una prueba ya que todos los perfiles se encuentran muy próximos y no se diferencian claramente.

PRUEBA 1				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	12,9
T00	0,00	352,8	Caudal másico residuo 2ª línea (kg/h)	4,5
T01	0,52	334,7	Caudal másico aire (kg/h)	4,8
T02	1,66	338,4	T agua salida precalentadores (°C)	571,1
T03	3,14	338,6	T residuo entrada reactor (°C)	108,7
T04	4,59	340,7	T aire salida intercambiador (°C)	179,2
T05	6,23	334,2	Presión (bar)	250
T06	7,89	336,1	Coeficiente de exceso, n	8,9
T07	9,48	326,7	Concentración inicial (g O ₂ /l)	8,8
Temperatura media (°C)		335,6	Concentración final (g O ₂ /l)	2,1
PRODUCTOS GASEOSOS OBTENIDOS			Eliminación DQO (%)	76,4
% CO ₂	% CO	% CH ₄	Tiempo residencia (s)	72,4
1,3	0,3	0,1		

Tabla 44. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de oxidación de vinazas realizadas en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor.

PRUEBA 2				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	11,9
T00	0,00	355,8	Caudal másico residuo 2ª línea (kg/h)	3,2
T01	0,52	335,9	Caudal másico aire (kg/h)	5,2
T02	1,66	339,4	T agua salida precalentadores (°C)	572,9
T03	3,14	339,4	T residuo entrada reactor (°C)	129,7
T04	4,59	341,9	T aire salida intercambiador (°C)	201,4
T05	6,23	335,1	Presión (bar)	250
T06	7,89	337,5	Coeficiente de exceso, n	13,4
T07	9,48	327,5	Concentración inicial (g O ₂ /l)	6,8
Temperatura media (°C)		336,7	Concentración final (g O ₂ /l)	1,8
PRODUCTOS GASEOSOS OBTENIDOS			Eliminación DQO (%)	74,4
% CO ₂	% CO	% CH ₄	Tiempo residencia (s)	69,5
0,9	0,1	0,1		

Tabla 44 (continuación). Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de oxidación de vinazas realizadas en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor.

PRUEBA 3				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	11,1
T00	0,00	375,5	Caudal másico residuo 2ª línea (kg/h)	2,2
T01	0,52	353,2	Caudal másico aire (kg/h)	5,4
T02	1,66	353,6	T agua salida precalentadores (°C)	572,7
T03	3,14	349,2	T residuo entrada reactor (°C)	168,3
T04	4,59	348,3	T aire salida intercambiador (°C)	213,7
T05	6,23	337,6	Presión (bar)	250,0
T06	7,89	339,7	Coefficiente de exceso, n	20,6
T07	9,48	329,2	Concentración inicial (g O ₂ /l)	4,9
Temperatura media (°C)		344,4	Concentración final (g O ₂ /l)	0,8
PRODUCTOS GASEOSOS OBTENIDOS			Eliminación DQO (%)	83,3
% CO ₂	% CO	% CH ₄	Tiempo residencia (s)	68,3
0,7	0,1	0,1		

Tabla 44 (continuación). Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de oxidación de vinazas realizadas en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor.

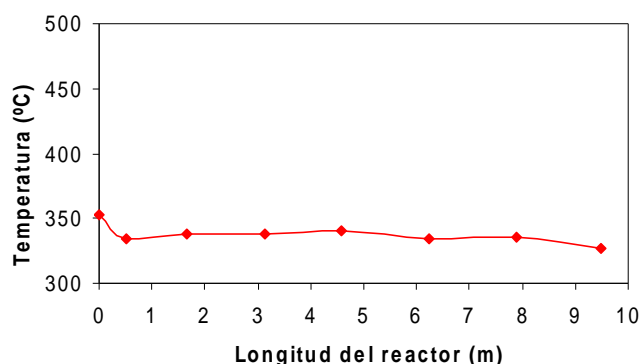


Figura 108. Perfil de temperatura de la prueba 1 de OASC de vinazas a escala de planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor.

A pesar de calentarse el caudal de agua mediante los precalentadores eléctricos hasta una temperatura en torno a los 570°C, al mezclarse las dos líneas de alimentación líquida junto con el aire se obtienen temperaturas inferiores al

punto crítico del agua en todo el reactor, lo que conlleva una producción significativa de CO y CH₄. Hay que tener en cuenta que los valores de porcentaje de los distintos gases presentes en la tabla 44 se corresponden con los valores registrados en el analizador de gases, siendo la diferencia hasta el 100% el nitrógeno y el oxígeno procedente del aire empleado como oxidante. Para disminuir la producción de CO y CH₄ y asegurar que prácticamente toda la materia orgánica presente en la alimentación se oxide completamente hacia CO₂ es necesario trabajar a temperaturas superiores a la temperatura crítica del agua. Para poder obtener estas temperaturas, se realiza una prueba en la cual se sustituye el oxígeno procedente del aire del compresor por el oxígeno procedente de la descomposición de una cantidad equivalente de peróxido de hidrógeno diluido en agua que será impulsado al sistema a través de la primera línea de alimentación. En la tabla 45 se presentan las condiciones de operación y resultados obtenidos en la prueba de oxidación de vinazas empleando el oxígeno procedente de la descomposición del peróxido como oxidante. El perfil de temperatura obtenido en este caso se muestra en la figura 109. Hay que destacar que no se observó formación de carbonilla en las pruebas realizadas en planta piloto.

PRUEBA 4				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	9,5
T00	0,00	432,8	Caudal másico peróxido (kg/h)	7,7
T01	0,52	411,3	T peróxido salida precalentadores (°C)	579,1
T02	1,66	412,0	T residuo salida precalentadores (°C)	221,5
T03	3,14	404,5	Presión (bar)	250
T04	4,59	400,2	Coefficiente de exceso, n	5,5
T05	6,23	387,6	Concentración inicial (g O ₂ /l)	2,2
T06	7,89	388,5	Concentración final (g O ₂ /l)	0,3
T07	9,48	375,7	Eliminación DQO (%)	88,2
Temperatura media (°C)		397,1	Tiempo residencia (s)	84,3
PRODUCTOS GASEOSOS OBTENIDOS				
		% CO ₂	% CO	% CH ₄
		16,3	0	1,8

Tabla 45. Condiciones de operación y resultados obtenidos en la prueba de oxidación de vinazas realizada en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

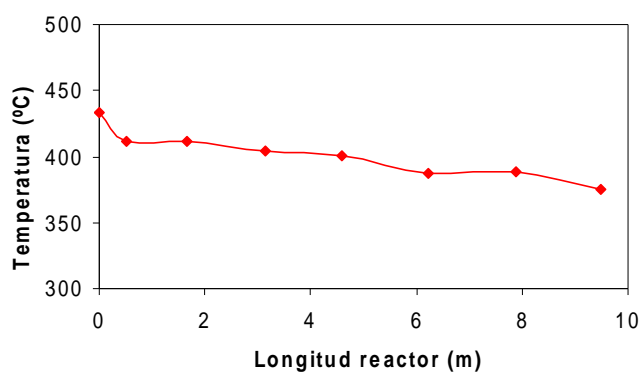


Figura 109. Perfil de temperatura de la prueba 4 de OASC de vinazas a escala de planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

A pesar de que las temperaturas son superiores a la temperatura crítica del agua en todo el reactor, debido a la baja concentración del residuo y a las pérdidas de calor, las temperaturas obtenidas son insuficientes para poder establecer un proceso eficaz desde un punto de vista de eliminación del residuo, ni tampoco autotérmico para el tratamiento de las vinazas. Para llegar a obtener un tratamiento viable mediante el proceso de oxidación en agua supercrítica de este residuo se puede estudiar la posibilidad de tratar mezclas de vinazas junto con taladrinas u otro tipo de residuos que aumente la concentración inicial de la alimentación y se produzca un mayor calor de reacción, con ello se aumentaría la temperatura en el reactor produciendo, a su vez, un aumento en la eliminación de DQO (mayor depuración del residuo) y, por otro lado, haría posible que el proceso se automantenga térmicamente, puesto que el calor generado se empleará en elevar la temperatura de las corrientes líquidas y gaseosas iniciales mediante los intercambiadores de calor sin necesidad de emplear los precalentadores eléctricos.

4. 4. PROCESO DE GASIFICACIÓN HIDROTÉRMICA

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio del proceso de gasificación hidrotérmica tanto en condiciones subcríticas (GASUB) como supercríticas (GASC) con el objetivo principal de reducir la carga contaminante de un determinado residuo a la vez que se produce un gas combustible con alto contenido en hidrógeno. Tal y como se ha expuesto en el apartado de *Antecedentes* existen referencias del proceso de gasificación en condiciones sub- y supercríticas, aunque las mejores condiciones para obtener una producción elevada de gases combustibles se encuentran superando el punto crítico del agua. El presente estudio como primera etapa de esta nueva línea de investigación iniciada en el grupo de investigación se ha comenzado con una serie de pruebas realizadas en condiciones subcríticas que requieren condiciones menos severas de temperatura y presión.

4. 4. 1. PROCESO DE GASIFICACIÓN EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

El presente estudio se inició analizando el proceso de gasificación de un compuesto modelo de la biomasa, como es la glucosa. En la bibliografía se encuentra recogida gran cantidad de información procedente de diferentes autores que han estudiado su eficacia de gasificación en distintos sistemas y en un amplio rango de condiciones de operación.

En este apartado se recoge el estudio de la influencia de las principales variables de operación en el proceso de gasificación de glucosa en condiciones subcríticas, contrastando las tendencias que presentan los resultados obtenidos con los que aparecen recogidos en la bibliografía. De esta forma, es posible confirmar si los equipos y procedimientos de operación utilizados en este estudio son adecuados y nos llevan a resultados similares a los publicados. Posteriormente, se analiza el proceso de gasificación en estas mismas condiciones de dos tipos de residuos de biomasa, como son los lixiviados y las vinazas.

4. 4. 1. 1. GASIFICACIÓN DE GLUCOSA EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

Se han realizado pruebas para poder analizar el efecto de la temperatura y de la concentración de glucosa en el proceso de gasificación, manteniendo fijo el coeficiente de oxidante en un valor de $n = 0,021$ que es el que se obtiene al añadir el 4,5% de H_2O_2 respecto al peso de la glucosa inicial. Esta cantidad de oxidante se añade en función de los resultados obtenidos por Williams y Onwudili (2005), los cuales demuestran que los resultados más óptimos se obtienen al adicionar al sistema dicha proporción. Estos autores comprueban cómo en las pruebas llevadas a cabo en ausencia de peróxido de hidrógeno se produce una elevada formación de carbonilla. Con la adición de peróxido de hidrógeno al sistema se consigue disminuir esta formación de carbonilla a la vez que se aumenta la producción de gases obtenidos, principalmente dióxido de carbono e hidrógeno. La producción de hidrógeno aumenta al aumentar la proporción de oxidante hasta un máximo (4,5%) y si continua aumentando dicha proporción, el hidrógeno

obtenido comienza a disminuir. Este hecho establece que una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno promueve el reformado de glucosa a hidrógeno, mientras que cantidades más elevadas hacen predominar las reacciones de oxidación.

En todas las pruebas se hace pasar nitrógeno para eliminar todo el aire que pudiera estar presente en el reactor, de tal forma que el oxígeno presente en el medio de reacción proceda exclusivamente del peróxido de hidrógeno que se adiciona en cada caso.

En la tabla 46 se presentan las condiciones de operación establecidas en cada prueba realizada: cantidad de glucosa inicial en el reactor (g), presión inicial de nitrógeno introducida en el reactor: P_o (bar), temperatura de operación: T (°C), presión final de operación: P (bar), así como DQO (g O₂/l) y volumen de residuo (ml) iniciales. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 47, expresados en términos de eficacia de producción de los distintos gases (mol gas/dqo_o), eficacia de la gasificación en términos del carbono y porcentaje de eliminación de DQO. El parámetro dqo_o se define como el producto de la DQO inicial de la alimentación por el volumen, es decir,

$$dqo_o (kg O_2) = DQO_o \left(\frac{kg O_2}{l} \right) \times V(l) \quad (36)$$

Prueba	Glucosa (g)	P _o (bar)	T (°C)	P (bar)	V _o (ml)	DQO _o (g O ₂ /l)
G-1	2,5	18	330	138	25	93
G-2	2,5	15	305	121	25	93
G-3	2,5	15	300	115	25	93
G-4	2,5	1	330	115	25	93
G-5	5	1	330	130	25	192

Tabla 46. Condiciones de operación de las pruebas de GASUB de glucosa. En todas se añade un 4,5% peso de H₂O₂ respecto a la masa de glucosa inicial. El tiempo de reacción es de 120 min.

Para comprobar el avance del proceso de gasificación se define el porcentaje de gasificación que es una medida que representa la cantidad de gases que se han formado respecto de la alimentación que entra en el sistema, es decir,

$$\% \text{ gasificación} = \frac{\text{gramos fase gaseosa}}{\text{gramos iniciales}} \times 100$$

En la bibliografía, no obstante, aparece recogida la eficacia de gasificación de carbono como medida de la eficacia de gasificación. Este parámetro representa la cantidad de carbono que ha pasado a la fase gaseosa respecto de la inicial, es decir,

$$\text{Eficacia de gasificación de C} = \frac{\text{Cantidad de C en producto gaseoso}}{\text{Cantidad de C inicial}} \times 100$$

Este parámetro presenta la desventaja de no suministrar datos de producción de hidrógeno. Por esta causa y para el caso de residuos acuosos complejos en los que, en ocasiones, no se conoce la COT, se define un nuevo parámetro de eficacia de producción de gases que puede calcularse para cada uno de los productos gaseosos en función de la concentración inicial en términos de DQO, es decir,

$$\text{Eficacia de producción del gas}_i = \frac{\text{moles de gas}_i}{dqo_o \text{ (kg } O_2)}$$

En las pruebas de gasificación de glucosa se ha empleado el parámetro de gasificación de C para poder realizar comparaciones con los datos que aparecen recogidos en la bibliografía y el parámetro de eficacia de producción de los distintos gases para poder comparar los datos obtenidos en el caso de la glucosa con los obtenidos para residuos complejos. En la tabla 47 se presentan los balances de carbono al sistema en cada caso, que permite evaluar las posibles interferencias que puedan producirse en la realización de las pruebas experimentales.

Prueba	Eficacia de producción de gas _i (mol gas _i /dqo ₀)				Eficacia gasif. C (%)	%Elimin. DQO	Balance de C (%)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄			
G-1	0*	8,2	0,8	0	28	68	56
G-2	0	12	1,2	0	42	70	68
G-3	0	8,8	0,7	0	30	82	47
G-4	0,01	23,4	3,5	0,7	88	82	101
G-5	0,01	13,5	3,1	1,8	59	51	89

Tabla 47. Resultados experimentales de las pruebas de GASUB de glucosa.

*Eficacia = 0 significa no detectado por el método cromatográfico.

Referente al objetivo principal del estudio del proceso de gasificación hay que destacar que en las pruebas realizadas de GASUB de glucosa no se obtiene prácticamente formación de hidrógeno en ninguno de los casos. No obstante, se van a analizar los datos obtenidos para comprobar que son coherentes.

Como se puede observar en la tabla 47, en las tres primeras pruebas no se detectó la formación de hidrógeno ni de metano. En cuanto a la eliminación de DQO, se observa cómo las pruebas en las que aumenta dicha eliminación coinciden con aquellas en las que se produce mayor cantidad de CO₂, lo que evidencia la existencia de reacciones de descarboxilación, ya que con la cantidad de oxígeno adicionado al sistema no es posible reducir más de un 2% de DQO mediante reacciones de oxidación. Sin embargo, en la tercera prueba aumenta considerablemente la eliminación de DQO sin aumentar el CO₂ producido. Este hecho puede deberse a que al finalizar dichas pruebas y abrir el reactor se detectó la formación de cierta cantidad de un sólido de color negro en el fondo del reactor y sobre las paredes. Al no contabilizarse en los análisis del efluente líquido la materia orgánica presente en este sólido, aparentemente la depuración del residuo es mayor de la que se alcanza realmente. Este sólido puede establecerse que se trata de carbonilla, ya que se analizó una muestra mediante un análisis elemental en los SCCYT de la Universidad de Cádiz estableciéndose una composición en carbono del 92%. La presencia de esta carbonilla indica que ha existido una descomposición térmica (carbonización) de la glucosa que explicaría que parte del carbono esté desapareciendo del sistema en forma sólida, disminuyendo la DQO

sin que ello se traduzca en un aumento de CO₂. De hecho, en las tres primeras pruebas el balance de carbono se cierra con menos de un 70%, hecho que corrobora que parte de ese carbono se pierde en forma de carbonilla. Estos resultados concuerdan con lo descrito en la bibliografía (Williams y Onwudili, 2005). Se ha intentado establecer las condiciones o razones que motivan la formación de carbonilla, pero para ello se necesitarían realizar un elevado número de pruebas y éste no es uno de los objetivos del presente trabajo de investigación.

En las dos últimas pruebas en las que las condiciones son muy similares, es posible establecer cómo influye el aumento de la concentración inicial de glucosa en la capacidad de gasificación de la misma en condiciones subcríticas. En ambos casos el balance de carbono se puede cerrar en prácticamente un 90%. Si se compara la eficacia de gasificación de carbono entre ambas pruebas se observa cómo a medida que se aumenta la concentración de glucosa se produce una disminución en la capacidad de gasificación, aumentando la proporción de metano, como se observa en las figuras 110 y 112. En ambas figuras se presentan los mismos datos con la única diferencia en las unidades en que se muestran. Resultados similares han sido presentados por Hao y col. (2003); Yu y col. (1993); Williams y Onwudili (2005). Estos estudios sugieren que las altas concentraciones de biomasa favorecen las reacciones de polimerización de los productos de descomposición frente a la gasificación. Al aumentar la concentración de glucosa se produce un aumento de la producción de hidrógeno (en términos de mg H₂) como se observa en la figura 111 pero una disminución de la eficacia de gasificación de carbono. Estos resultados son similares a los obtenidos por Williams y Onwudili (2005), que estudiaron el efecto de la concentración aumentando la cantidad de glucosa presente en el medio en el rango entre 2,5-20 g a 350°C y 60 minutos de tiempo de reacción. En dicho estudio se obtiene un aumento en la producción de hidrógeno al aumentar la glucosa desde 2,5 a 5 g, y a partir de esta cantidad al seguir aumentando la cantidad de glucosa dicho hidrógeno disminuye, aumentando el metano. El consumo de hidrógeno vía metanación ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) es una posible explicación para este fenómeno pues al aumentar la cantidad de H₂ en el reactor se desplaza el equilibrio hacia la formación de CH₄, produciendo un consumo de H₂ y CO.

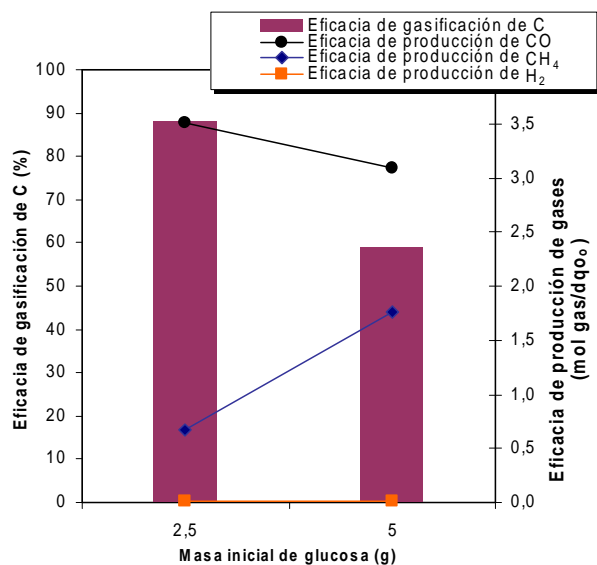


Figura 110. Efecto de la cantidad de glucosa en la eficacia de gasificación de Carbono y en la producción de gases (mol gas/dqo, (kgO₂) en condiciones subcríticas a 330°C.

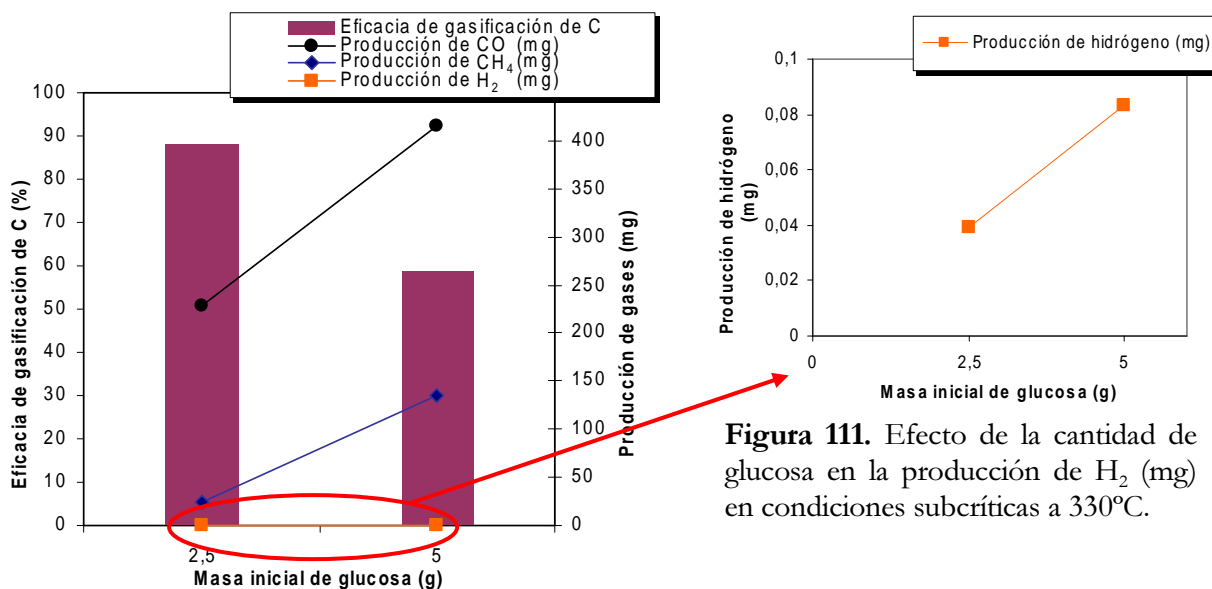


Figura 111. Efecto de la cantidad de glucosa en la producción de H₂ (mg) en condiciones subcríticas a 330°C.

Figura 112. Efecto de la cantidad de glucosa en la eficacia de gasificación de Carbono y en la producción de gases (mg gas) en condiciones subcríticas a 330°C.

En resumen, se puede establecer que ajustando las condiciones de operación se podrían alcanzar mayores eficacias de gasificación junto con importantes porcentajes de eliminación de DQO. Sin embargo, se ha comprobado que para la glucosa las condiciones subcríticas no son adecuadas para obtener una alta producción de hidrógeno, teniendo que estudiar para ello el proceso en condiciones supercríticas. No obstante, para residuos de composición más compleja que la glucosa, no se descarta que se puedan obtener resultados más satisfactorios en condiciones subcríticas, ya que pueden presentar mezcla de diferentes compuestos orgánicos que favorezcan la eficacia de gasificación.

4. 4. 1. 2. GASIFICACIÓN DE RESIDUOS COMPLEJOS EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

Se ha estudiado el comportamiento frente al proceso de gasificación hidrotérmica de dos tipos de residuos muy distintos: lixiviados procedente de las balsas de contención de un vertedero controlado de residuos sólidos urbanos (RSU) y vinazas procedente de una empresa vitivinícola. Se ha comprobado cómo influyen variables tales como la presión, la temperatura, el coeficiente de oxidante, la concentración inicial de residuo y la presencia de catalizadores en el proceso GASUB.

4. 4. 1. 2. 1. GASIFICACIÓN DE LIXIVIADOS DE RSU EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

Los lixiviados estudiados son las sustancias líquidas que se separan de forma natural en los residuos sólidos urbanos almacenados en vertederos, por lo cual pueden ser considerados como biomasa residual húmeda.

Los análisis de algunos de los parámetros indicativos de las características de los lixiviados durante varios años aparecen recogidas en la tabla 48.

pH	8,66 ± 0,14
Conductividad	35,20 ± 4,44 mS/cm
DQO	20,66 ± 3,58 g/l
COD	6,14 ± 0,83 g C/l
Nitritos	2,4 ± 0,68 mg NO ₂ ⁻ /l
Nitratos	148 ± 34,66 mg NO ₃ ⁻ /l
Amonio	1703 ± 479,56 mg NO ₄ ⁺ /l

Tabla 48. Características del lixiviado procedente de la Planta RSU Miramundo (Puerto Real) empleado como alimentación en el estudio del proceso GASUB.

La selección de este residuo viene motivada por los problemas medioambientales que presentan, por ello se plantea la posibilidad de aplicarle un estudio preliminar en condiciones subcríticas para analizar la capacidad de tratamiento y aprovechamiento energético de dicho residuo mediante el proceso de gasificación en estas condiciones.

4. 4. 1. 2. 1. 1. COEFICIENTE DE OXIDANTE EN EL PROCESO GASUB DE LIXIVIADOS

En la tabla 49 se presentan las condiciones de operación y los resultados experimentales obtenidos en cada prueba realizada con el fin de analizar la influencia del coeficiente de oxidante en el proceso GASUB para este residuo.

Prueba 1. GASUB de lixiviados con n = 0

Condiciones de operación		Resultados experimentales		
Presión (bar)	150	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0
Volumen inicial (ml)	150		Eficacia de producción de CO ₂	2,7
DQO _o (mg O ₂ /l)	1520		Eficacia de producción de CO	0
pH	8,66	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	1135
Coeficiente de oxidante (n)	0		Eliminación DQO (%)	25
Tiempo de reacción (horas)	2		pH	8,58

Tabla 49. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con n = 0.

A la vista de los resultados, en ausencia total de oxidante, tras dos horas a 300°C, las vinazas apenas son gasificadas, siendo el CO₂ es el único gas detectado en el análisis de la fase gaseosa obtenida en la presente prueba. A partir de las reacciones de descarboxilación desaparece parte de la materia orgánica de la fase líquida transformándose en el CO₂ presente en la fase gaseosa. Se observa, además, la formación de carbonilla que indica la existencia de una descomposición térmica (carbonización). El porcentaje de eliminación de DQO es solo del 25% y se debe principalmente por la retirada de carbón de la fase líquida para formar carbonilla. El pH apenas varía tras la prueba, lo que indica que no hay fraccionamiento de moléculas hacia ácidos carboxílicos.

Prueba 2. GASUB de lixiviados con n = 0,15

Se ha aumentado el coeficiente de oxidante hasta un valor de n=0,15, es decir, existe en el medio únicamente el 15% del oxígeno que teóricamente sería necesario para la oxidación completa de la materia orgánica presente en la alimentación. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 50.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	100	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0,2
Volumen inicial (ml)	150		Eficacia de producción de CO ₂	3,7
DQO _o (mg O ₂ /l)	1520		Eficacia de producción de CO	0
pH	8,66	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	1205
Coeficiente de oxidante (n)	0,15		Eliminación DQO (%)	21
Tiempo de reacción (horas)	2		pH	8,29

Tabla 50. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con n = 0,15.

Los resultados obtenidos muestran que tampoco en este caso se detecta formación de hidrógeno, al menos en cantidad suficiente para ser detectado mediante el método cromatográfico empleado. La presencia de una pequeña cantidad de metano en la composición del gas final obtenido puede indicar la

existencia de rutas de pirólisis/hidrólisis. El pH tampoco varía prácticamente con respecto al valor inicial, por lo que a pesar de existir cierta cantidad de oxígeno en el medio, no se producen ácidos a través de reacciones de oxidación parcial. El CO₂ formado se ha podido producir mediante reacciones de descarboxilación. Durante la realización de esta prueba también se observa la formación de carbonilla. La presencia de dicha carbonilla indica que ha existido un déficit global de oxidante por lo que el carbono presente en la materia orgánica se transforma en este sólido.

4. 4. 1. 2. 1. 2. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE RESIDUO EN EL PROCESO GASUB DE LIXIVIADOS

A continuación se incrementa la concentración inicial de residuo para poder estudiar el efecto de esta variable en la eficacia de gasificación de los lixiviados en condiciones subcríticas.

Prueba 3. GASUB con aumento en la concentración de lixiviados y n=0

En este caso se mantienen las mismas condiciones de operación que la prueba 1, excepto que aumentamos la concentración inicial de lixiviado prácticamente al doble. Las condiciones de operación y los resultados obtenidos en la presente prueba se muestran en la tabla 51.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	130	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0
Volumen inicial (ml)	225		Eficacia de producción de CO ₂	7,8
DQO _o (mg O ₂ /l)	3390		Eficacia de producción de CO	0
Coefficiente de oxidante (n)	0	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	2652
Tiempo de reacción (horas)	2		Eliminación DQO (%)	22

Tabla 51. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con un aumento en la concentración inicial de residuo.

Como se puede observar en este caso se obtiene un aumento en la eficacia de producción de CO_2 con respecto a casos anteriores, pudiendo ser debido a que el lixiviado contenga en su composición determinados compuestos que puedan actuar como catalizadores de las reacciones de descarboxilación que se producen. Por tanto, al encontrarse dicho residuo en concentraciones superiores a pruebas anteriores, este efecto puede ser mayor; tal y como lo observan Hao y col., (2003) al comparar la gasificación de la glucosa con un tipo de biomasa real como es el serrín.

Prueba 4. Oxidación en condiciones subcríticas de lixiviados

Posteriormente, se realiza una prueba en la cual se adiciona al sistema una cantidad de aire equivalente a un coeficiente de oxidante $n = 1,2$ para analizar las diferencias que se presentan al pasar de condiciones de defecto a exceso de oxidante. En la tabla 52 se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos en la prueba 4. En este caso se tuvo que disminuir la temperatura de operación a 275°C , ya que al aumentar el volumen inicial de alimentación y de aire suministrado al sistema, no es posible alcanzar una temperatura de 300°C sin sobrepasar la presión límite del sistema.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	180	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H_2	0
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	275		Eficacia de producción de CH_4	0
Volumen inicial (ml)	220		Eficacia de producción de CO_2	23,9
DQO_o (mg O_2/l)	3390		Eficacia de producción de CO	0
Coeficiente de oxidante (n)	1,2	Fase Líquida	DQO_f (mg O_2/l)	782
Tiempo de reacción (horas)	2		Eliminación DQO (%)	75

Tabla 52. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso de oxidación en condiciones subcríticas de lixiviados.

Se observa una gran eliminación de DQO con el consiguiente aumento en la producción de CO_2 debido a las reacciones de oxidación que tienen lugar. El porcentaje de eliminación de la DQO es del 75% ya que las condiciones de

presión y temperatura presentes en esta prueba son inferiores al punto crítico del agua, aspecto que limita el porcentaje de eliminación.

4. 4. 1. 2. 1. 3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE CATALIZADOR EN EL PROCESO GASUB DE LIXIVIADOS

A las temperaturas estudiadas en el rango subcrítico en ningún caso se obtienen resultados satisfactorios en cuanto a la producción de hidrógeno y eliminación de DQO, por lo que se analiza el efecto que puede producir la adición de un catalizador al proceso. Según la bibliografía, la adición de determinados catalizadores (KOH, K₂CO₃, Ni, Carbón Activo, etc.) producen mejoras en la eficacia del proceso en estudio.

Prueba 5. GASUB de lixiviados con presencia de catalizador

En este caso se adiciona una pequeña cantidad de KOH, en concreto $1,2 \times 10^{-3}M$, puesto que según Schmieder y col. (2000) dicha cantidad es suficiente para catalizar el proceso de gasificación (en proporción 1:50 con respecto a la DQO inicial). En la tabla 53 se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos en este caso.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	160	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0
Volumen inicial (ml)	200		Eficacia de producción de CO ₂	3,7
DQO _o (mg O ₂ /l)	3390		Eficacia de producción de CO	0
Coefficiente de oxidante (n)	0	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	2318
Tiempo de reacción (horas)	2		Eliminación DQO (%)	32
Catalizador KOH (M)	$1,2 \times 10^{-3}$			

Tabla 53. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con presencia de catalizador.

Según la bibliografía consultada, la adición de catalizadores de naturaleza alcalina hace aumentar la capacidad de gasificación, pero en este caso no se obtienen grandes diferencias con respecto a los casos anteriores en los cuales no se adiciona catalizador alguno.

Como resumen de estas pruebas preliminares de GASUB de lixiviados de RSU, se puede concluir que ajustando las condiciones de operación es posible aumentar o disminuir ligeramente las eficacias de gasificación y eliminación de DQO pero nunca obtener resultados que sean aceptables para llevar a cabo este proceso en condiciones subcríticas, puesto que en ningún caso hemos podido detectar la formación de hidrógeno. En las únicas condiciones en las que se obtiene una pequeña cantidad de metano (gas combustible) es aquella en la que se suministra cierta cantidad de oxidante para que actúe como iniciador del proceso. No se amplía la discusión de los resultados obtenidos en estas pruebas ya que no se obtiene producción de hidrógeno en ningún caso, objetivo principal del estudio del proceso de gasificación hidrotérmica.

El lixiviado presenta altos valores de conductividad, por lo que su tratamiento en condiciones supercríticas podría causar problemas de tipo operacionales por precipitación de sales en el interior del reactor dando como resultado un atascamiento en el sistema. Debido a las características técnicas del equipo continuo, no es posible llevar a cabo experimentos con residuos que contengan sales o sean susceptibles de generarlas. Por tanto, se opta por no realizar el estudio del proceso GASC de lixiviados.

4. 4. 1. 2. 2. GASIFICACIÓN DE VINAZAS EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS

A pesar de los resultados insatisfactorios del apartado anterior, es necesario comprobar el comportamiento de las vinazas frente al proceso GASUB, pues a priori no se puede predecir si los resultados serán análogos.

4. 4. 1. 2. 2. 1. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL CATALIZADOR EN EL PROCESO GASUB DE VINAZAS

Para analizar el efecto de la presencia de catalizador en el proceso de gasificación de vinazas en condiciones subcríticas se realizaron dos pruebas con un coeficiente de oxidante $n = 0$ (es decir, ausencia de oxidante), las cuales se diferencian entre sí por la presencia o no de catalizador. La cantidad de catalizador vuelve a ser en proporción 1:50 con respecto a la DQO inicial, como en el apartado anterior. Las condiciones de operación y los resultados experimentales obtenidos en ambas pruebas se presentan en las tablas 54 y 55.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	140	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0
Volumen inicial (ml)	190		Eficacia de producción de CO ₂	3
DQO _o (mg O ₂ /l)	2723		Eficacia de producción de CO	0
Coeficiente de oxidante (n)	0	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	2482
Tiempo de reacción (horas)	2		Eliminación DQO (%)	9

Tabla 54. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de vinazas con $n = 0$.

Condiciones de operación		Resultados		
Presión (bar)	160	Fase Gaseosa	Eficacia de producción de H ₂	0
Temperatura (°C)	300		Eficacia de producción de CH ₄	0
Volumen inicial (ml)	200		Eficacia de producción de CO ₂	1,5
DQO _o (mg O ₂ /l)	2723		Eficacia de producción de CO	0
Coeficiente de oxidante (n)	0	Fase Líquida	DQO _f (mg O ₂ /l)	2415
Tiempo de reacción (horas)	2		Eliminación DQO (%)	11
Catalizador KOH (M)	9,6x10 ⁻⁴			

Tabla 55. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de vinazas con $n = 0$ y presencia de catalizador (KOH).

Como se refleja en los resultados de las tablas, al igual que sucedió con la GASUB de lixiviados no se produce formación de hidrógeno en ningún caso, por lo que la adición de catalizador no parece efectiva en las condiciones de operación empleadas para estos residuos. De estos resultados se deduce que será necesario realizar posteriormente un estudio de su capacidad de gasificación en condiciones supercríticas. En el caso de las vinazas, este estudio puede llevarse a cabo sin problemas, ya que no poseen alta conductividad como ocurre en el caso de los lixiviados. Este estudio será presentado en el apartado 1. 2. 2. de *Discusión de Resultados*.

No se ha llevado a cabo el estudio del proceso de gasificación de las taladrinas en condiciones subcríticas, debido a los resultados negativos obtenidos en los experimentos anteriormente presentados con lixiviados y vinazas, por ello se procedió a estudiar directamente la gasificación de dicho residuo en condiciones supercríticas. Ello está en concordancia con la bibliografía pues no existe un gran número de estudios del proceso de GASUB, la mayoría de los trabajos presentes en la bibliografía se tratan de estudios en condiciones supercríticas.

4. 4. 2. PROCESO DE GASIFICACIÓN EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Una vez realizado el estudio preliminar de gasificación en condiciones subcríticas para la glucosa, lixiviados y vinazas sin haber obtenido resultados satisfactorios, se procede a analizar el proceso de gasificación en condiciones supercríticas.

4. 4. 2. 1. PROCESO DE GASIFICACIÓN DE GLUCOSA EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Tal y como se recoge en *Antecedentes*, existen en la bibliografía varios estudios del proceso de gasificación de la glucosa en condiciones supercríticas,

elegida por muchos autores como compuesto modelo de la biomasa. En este apartado se pretende realizar el estudio de GASC de glucosa profundizando en la influencia del coeficiente de oxidante, el tiempo de residencia y la temperatura de operación en el proceso GASC.

4. 4. 2. 1. 1. COMPROBACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES

En los apartados anteriores, todas las pruebas del proceso GASUB se han realizado en el equipo discontinuo. Para todas las pruebas en condiciones supercríticas a escala de laboratorio se ha empleado el equipo continuo descrito en el apartado 3. 2. de *Material y Métodos*. Para evaluar el error experimental que conlleva la realización de las pruebas de gasificación en condiciones supercríticas en el equipo continuo, así como los procedimientos de toma de muestras y análisis de las mismas, se han realizado pruebas de gasificación de glucosa a una temperatura de 450°C, una presión de 250 bar y tres tiempos de residencia diferentes, repitiendo por triplicado cada uno de ellos. En la figura 113 se representan los distintos valores obtenidos de DQO final normalizada y la eficacia de producción de los distintos gases en cada prueba realizada.

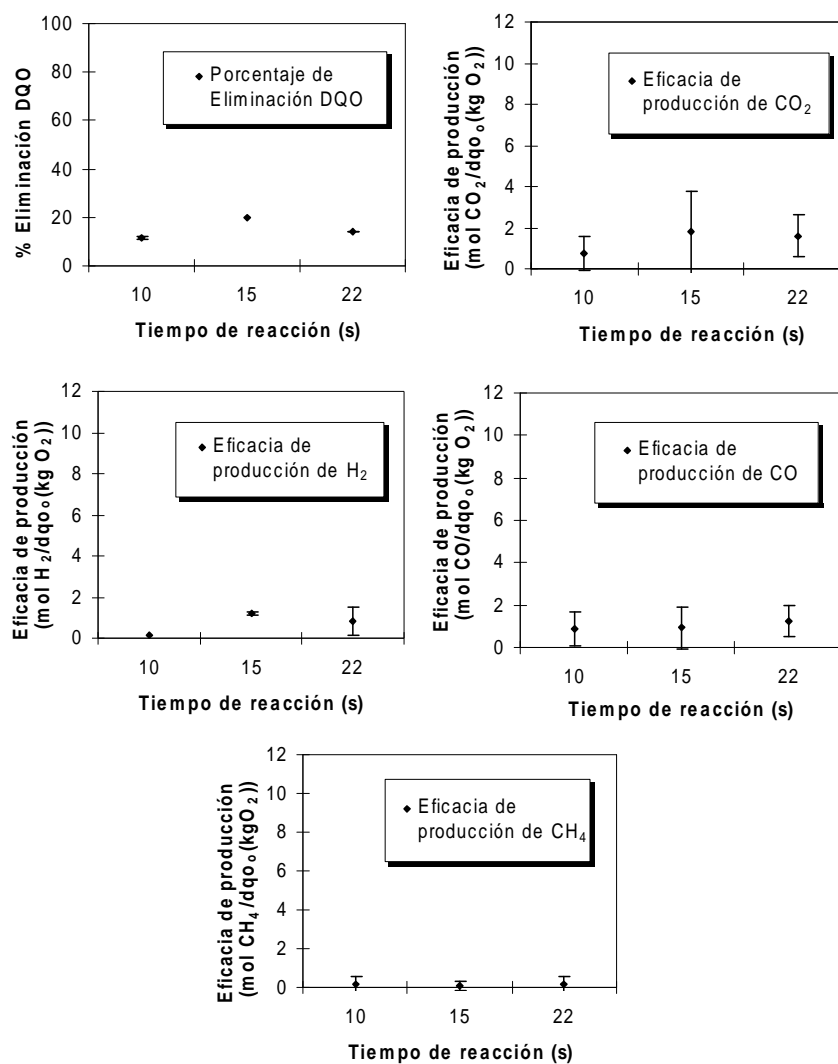


Figura 113. DQO final normalizada y eficacia de producción de los distintos gases obtenidos en las pruebas de gasificación de glucosa a 450°C. Se presentan los intervalos de confianza del 95%.

En la figura 113 se comprueba la adecuada repetibilidad de las pruebas de gasificación de glucosa, por lo que la metodología experimental desarrollada tanto para la realización de las pruebas como para el análisis de las muestras de reacción

es adecuada y, por tanto, la metodología para realizar el análisis del proceso de gasificación en condiciones supercríticas es correcta.

4. 4. 2. 1. 2. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL COEFICIENTE DE OXIDANTE EN GASC DE GLUCOSA

En este apartado se procede a estudiar la influencia del coeficiente de oxidante sobre la eficacia de gasificación. Para ello llevamos a cabo una serie de experimentos en los que se han mantenido constantes la presión, la temperatura de operación, el tiempo de residencia y la concentración inicial de la disolución a tratar y se ha modificado el coeficiente de oxidante empleado. Las condiciones de operación de esta serie de pruebas se presentan en la tabla 56.

Condiciones de operación	
Presión (bar)	250
Temperatura (°C)	450
Concentración de glucosa (M)	0,06
DQO _o (mg O ₂ /l)	9119
Tiempo de residencia (s)	20
Coefficiente de oxidante (n)	0-1

Tabla 56. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del porcentaje de oxidante.

Los datos referentes al porcentaje de eliminación de DQO (mg O₂/l) obtenidos en cada prueba se muestran en la figura 114. Como se ha comentado en apartados anteriores, la DQO es indicativa del grado de depuración conseguido en cada caso.

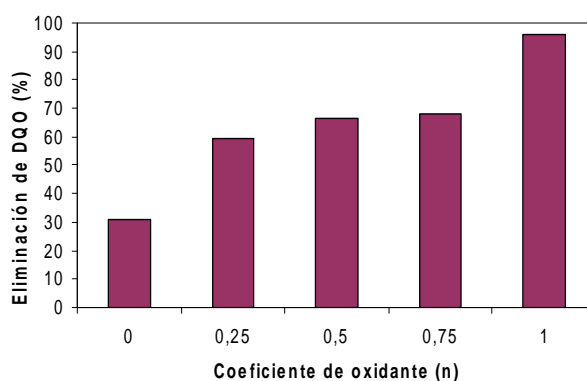


Figura 114. Porcentaje de eliminación de DQO en las pruebas de GASC de glucosa a 450°C, 250 bar y $[glucosa]_0=0,06M$

Se puede observar como un tratamiento en el que se aporta el 100% del oxígeno estequiométrico ($n=1$) produce una eliminación prácticamente total de la DQO puesto que nos encontramos en condiciones más idóneas para las reacciones de oxidación y no de gasificación. En los casos en los que se aporta una cantidad de oxígeno inferior a la estequiométrica a medida que se va disminuyendo la cantidad de oxígeno adicionado al sistema la eliminación de DQO va descendiendo paulatinamente, obteniéndose eliminaciones entre 70-60%. En el caso de no adicionar oxidante, la eliminación de DQO desciende hasta sólo el 30%. Estos resultados sugieren que en el caso de adicionar la cantidad de oxígeno estequiométrico, se produce la oxidación prácticamente total de la glucosa mientras que al disminuir esa cantidad de oxidante, se produce una oxidación parcial de la misma. Si no se adiciona oxidante, las reacciones de gasificación son más importantes que las de oxidación.

En la figura 115 se muestra la eficacia de producción de los diferentes gases formados durante las distintas pruebas. Como puede observarse, la concentración de CO es bastante alta en todos los experimentos en los que hay presente una cierta cantidad de oxígeno respecto al estequiométrico, lo que sugiere una oxidación incompleta en estos casos. El CO puede formarse a partir del fraccionamiento de enlaces saturados e insaturados de las cadenas carbonadas, formando aldehídos que generan ácidos y CO debido a la presencia de oxígeno.

Yan y col. (2006) presentaron un modelo de equilibrio químico para la producción de hidrógeno desde la glucosa y biomasa real en GASC, utilizando resultados correspondientes a experimentos realizados a 500°C y 250 bar con diferentes cantidades de oxidante. Cuando la cantidad de oxidante es pequeña, la producción de los gases obtenidos sigue este orden: $H_2 > CO_2 > CH_4 > CO$. Al aumentar la cantidad de oxidante en el sistema, la producción de hidrógeno, metano y monóxido de carbono desciende gradualmente, mientras aumenta el dióxido de carbono. La eficacia de producción del CO obtenida en el presente estudio es relativamente alta (10^{-2} moles CO/mol glucosa) y no coincide con el modelo termodinámico antes mencionado, en el cual la producción de CO es del orden de 10^{-4} moles CO/mol glucosa. A su vez, para el resto de gases obtenidos en este caso presentan menores eficacias de producción que las predichas por el modelo. Estos resultados indican que la reacción agua-gas ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) no ha alcanzado el equilibrio. Además, existen efectos cinéticos o limitaciones del tiempo de residencia que pueden variar los datos obtenidos con respecto a los predichos mediante el modelo (Lutz y col., 2003).

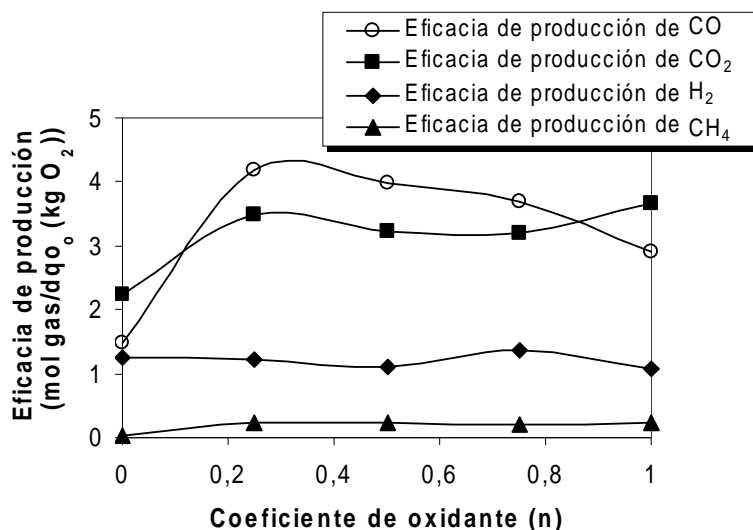


Figura 115. Porcentaje de gases formados en función del porcentaje de oxígeno estequiométrico en las pruebas a 450°C, 250 bar y $[glucosa]_0=0,06M$

Como se puede observar, la producción de hidrógeno permanece prácticamente constante en todos los casos. Por tanto, se pueden establecer como las mejores condiciones, la ausencia total de oxígeno, ya que en este caso se elimina los costes que conllevaría el empleo de disoluciones de peróxido de hidrógeno como oxidante (costes del reactivo y costes de la instalación para su impulsión al sistema), se obtiene una menor eficacia de producción de CO y su empleo no mejora la eficacia de producción del hidrógeno.

4. 4. 2. 1. 3. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE RESIDENCIA EN GASC DE GLUCOSA

Una vez que se ha establecido que las mejores condiciones para obtener una producción mayor de hidrógeno son en ausencia de oxidante ($n=0$), se procede a estudiar el efecto del tiempo de residencia en la eficacia de gasificación. Para ello se realizan una serie de pruebas en las que se mantienen las mismas condiciones de operación que en el caso anterior y se va modificando el caudal de la alimentación y, por consiguiente, el tiempo de residencia en el reactor. Las condiciones de operación se muestran en la tabla 57. A su vez, la figura 116 presenta la evolución de los gases que se producen en función del tiempo de residencia.

Condiciones de operación	
Presión (bar)	250
Temperatura (°C)	450
Concentración de glucosa (M)	0,06
DQO _o (mg O ₂ /l)	9119
Coefficiente de oxidante (n)	0
Tiempo de residencia (s)	10-38

Tabla 57. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del tiempo de residencia.

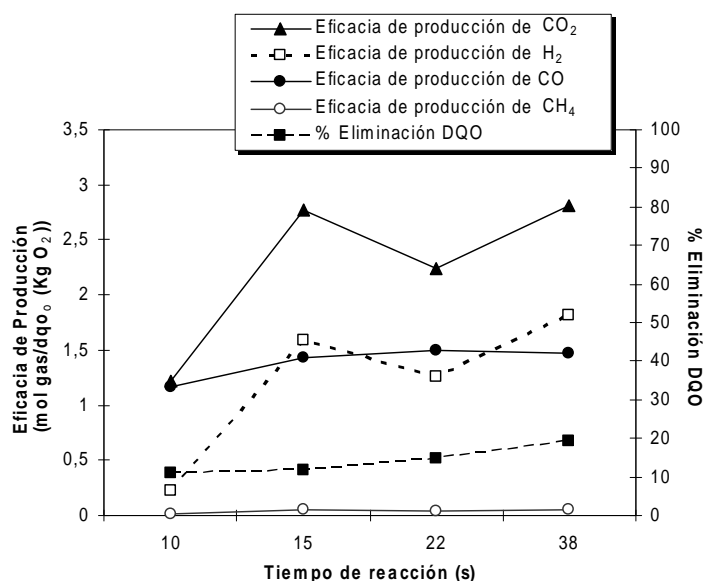


Figura 116. Efecto del tiempo de residencia en la producción de gases en el proceso GASC de glucosa ($n = 0$).

Como se puede observar, un tiempo de residencia de 10 s no es suficiente para obtener una eficacia de gasificación elevada. A medida que aumenta el tiempo de residencia existe una primera etapa en la que parece que aumenta bastante la producción de hidrógeno y dióxido de carbono llegando un punto a partir del cual, aunque se siga aumentando dicho tiempo, no se produce un aumento significativo en cuanto a la cantidad de estos gases producidos. La cantidad de CO formado se mantiene constante, no viéndose afectado por la variación en el tiempo de residencia. Por su parte, cabe destacar que el metano prácticamente no se produce, ya que en todos los casos los tiempos de residencia son bajos para que el hidrógeno producido reaccione con el CO del medio transformándose en metano mediante la reacción de metanación. Lee y col. (2002b) presentan un resumen de las principales vías de reacción asociadas con la producción de hidrógeno a partir de la gasificación de la glucosa en agua supercrítica. La glucosa se convierte primero en grandes cantidades de intermedios solubles en agua y la mayoría de éstos contribuyen a producir CO mediante la reacción de reformado de vapor ($C_nH_mO_y + (2n - y) H_2O \rightarrow nCO + (n - y + m / 2) H_2$). El monóxido de

carbono que se forma se convierte finalmente en dióxido de carbono e hidrógeno a través de la reacción agua-gas ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Con respecto a la variación en la DQO del efluente líquido, la evolución que se obtiene es la esperada teóricamente ya que a mayor tiempo de residencia se elimina más materia orgánica, ya que las reacciones de reformado y agua-gas se producen en mayor grado, transformando la materia orgánica inicial presente en la alimentación hasta productos gaseosos, que abandonan la fase líquida.

En función de los resultados experimentales obtenidos se puede establecer que a partir de un determinado valor, el tiempo de residencia no afecta en gran medida a la composición de la fase gaseosa formada durante el proceso de gasificación. Esto puede deberse a que los compuestos orgánicos se ven afectados rápidamente por las altas temperaturas y las reacciones de pirólisis/hidrólisis tienen lugar en los primeros segundos, de tal forma que tiempos de residencia mayores no producirán un aumento significativo de dichas reacciones. Por ello, se establece un tiempo de residencia de 20 s como un tiempo adecuado para llevar a cabo el proceso de gasificación, ya que resulta un tiempo suficiente para que se hayan producido las reacciones que se desean.

4. 4. 2. 1. 4. DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA GASC DE GLUCOSA

A continuación se procede a estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de gasificación de la glucosa. Dicho estudio se realiza con pruebas en las cuales se han mantenido las mismas condiciones de presión y concentración inicial de glucosa que en las pruebas anteriores (tabla 58) pero variando el rango de temperaturas estudiadas entre 450-500°C. En la figura 117 se muestran los resultados obtenidos en cada caso.

Condiciones de operación	
Presión (bar)	250
Temperatura (°C)	450-500
Concentración de glucosa (M)	0,06
DQO _o (mg O ₂ /l)	9119
Coefficiente de oxidante (n)	0
Tiempo de residencia (s)	21

Tabla 58. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del tiempo de residencia.

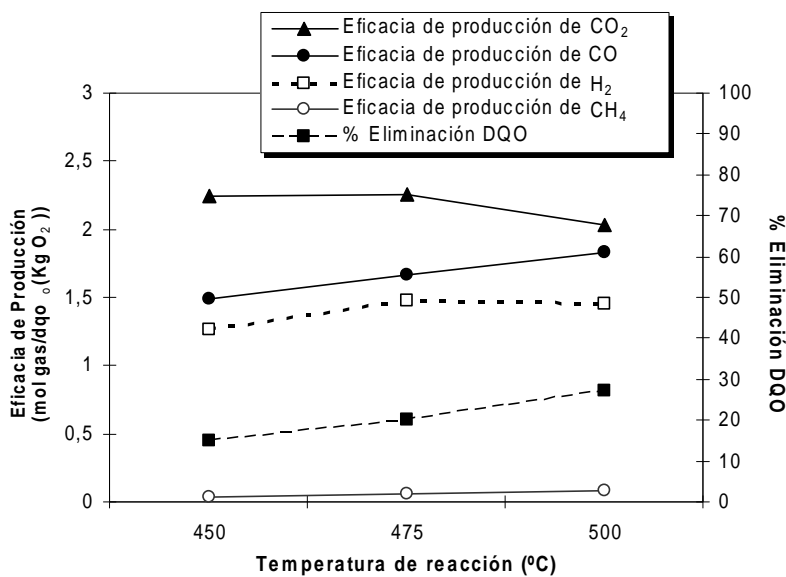


Figura 117. Influencia de la temperatura en el proceso GASC de la glucosa.

La composición de la fase gaseosa obtenida en cada caso, dentro del rango estudiado, no presenta grandes diferencias. Según el estudio llevado a cabo por Holgate y col., (1995) estas diferencias comienzan a ser significativas a partir de los 575°C, pero por limitaciones del equipo continuo utilizado en el presente trabajo (temperatura máxima de 550°C) no ha sido posible ampliar el rango de temperaturas a estudiar. El efluente gaseoso obtenido a temperaturas superiores a 575°C estaría constituido casi en su totalidad por hidrógeno y dióxido de carbono, lo cual indicaría el hecho de estar produciéndose una reacción bastante rápida,

como es la reacción de equilibrio agua-gas. Dicha observación se ratifica con resultados obtenidos por Antal & col. (1994) y Yu & col., (1993).

Puesto que dentro del rango estudiado no se observan diferencias muy significativas en cuanto a la producción de hidrógeno se refiere, y teniendo en cuenta que por limitaciones del equipo no podemos realizar pruebas a temperaturas superiores al rango estudiado, se establece una temperatura de trabajo de 450°C para llevar a cabo los estudios posteriores de GASC de residuos complejos, puesto que de esta forma el coste de energía que habría que suministrar a un sistema de mayor escala para alcanzar la temperatura de operación sería menor.

4. 4. 2. 2. PROCESO DE GASIFICACIÓN DE RESIDUOS COMPLEJOS EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

4. 4. 2. 2. 1. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE OXIDANTE Y CATALIZADOR EN LA GASIFICACIÓN DE VINAZAS Y TALADRINAS

Una vez analizadas las condiciones óptimas para llevar a cabo las pruebas de gasificación de la glucosa en condiciones supercríticas, se parte de estas mismas condiciones para estudiar el comportamiento de los dos residuos complejos en estudio, vinazas y taladrinas. A su vez, y puesto que la gasificación se trata de un proceso en el cual se adiciona al medio una pequeña cantidad de oxígeno, se procede a estudiar la diferencia entre no adicionar oxidante y adicionar la cantidad equivalente a un coeficiente de oxidante $n = 0,1$; es decir, un 10% del oxígeno estequiométricamente necesario para la oxidación completa. Además, se va a analizar los efectos producidos por la adición de un catalizador alcalino, el KOH, al medio de reacción.

El estudio de estas dos variables de operación se lleva a cabo con la realización de una serie de experimentos a una temperatura intermedia de 450 ° C, 250 bar de presión y una concentración inicial de los residuos (expresado como

DQO) alrededor de 12 g O₂/l en todos los casos. Las condiciones de operación de cada experimento se resumen en la tabla 59. La eficiencia del proceso GASC fue seguida en términos de eliminación de DQO y de la composición de la fase gaseosa obtenida (H₂, CH₄, CO₂ y CO). La mitad de los experimentos se llevaron a cabo en ausencia total de oxígeno (n = 0) y la otra mitad con el 10% de la cantidad estequiométrica de oxígeno (n = 0,1). Además, en la mitad de los experimentos se adiciona catalizador y la otra mitad se realizan sin la adición de catalizador. En los experimentos con catalizador, de nuevo se adicionó la cantidad de KOH propuesta por Schmieder y col. (2000).

Residuo	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Coefficiente de oxidante de oxígeno (n) *	Catalizador
Vinazas	450	20	0	-
	450	18	0,1	-
	450	18	0	KOH (4 x 10 ⁻³ M)
	450	19	0,1	KOH (4 x 10 ⁻³ M)
Taladrinas	450	17	0	-
	450	19	0,1	-
	450	17	0	KOH (4 x 10 ⁻³ M)
	450	18	0,1	KOH (4 x 10 ⁻³ M)

Tabla 59. Resumen de las condiciones de operación en el estudio del efecto de la adición de oxidante y catalizador en la GASC de vinazas y taladrinas.

Los resultados experimentales de eliminación de DQO en cada caso se muestran en la figura 118. En el caso de vinazas, la adición de oxígeno y catalizador tiene un efecto importante sobre los resultados obtenidos llegando a obtenerse una eliminación del 45% para n = 0,1 y presencia de catalizador. En el caso de las taladrinas no se observó un efecto apreciable, con 10-15% de eliminación de DQO en todos los casos. Las vinazas presentan en su composición trazas de elementos alcalinos (K), los cuales tienen un efecto importante sobre el proceso de gasificación, como demuestran varios trabajos presentados en la bibliografía (Schmieder y col., 2000; Hao y col., 2003). Mientras que las taladrinas que no pueden clasificarse como biomasa, tienen en su composición amplia variedad de aditivos que podrían tener efecto sobre la gasificación. No obstante, los datos de eliminación de DQO de vinazas tienen que ser tomados con

precaución ya que parte de esa reducción podría ser retenciones de fracciones del residuo durante el precalentamiento.

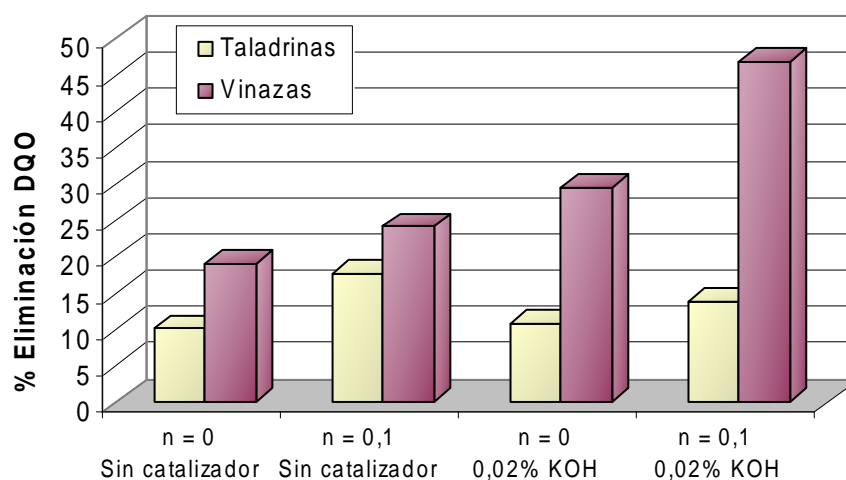


Figura 118. Resultados experimentales de eliminación de DQO en la GASC de residuos reales a diferentes condiciones de operación. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 450°C, 250 bar, y una concentración inicial del residuo en torno a 12 g O₂/l.

La composición de las fases gaseosas generadas en los diferentes experimentos se muestra en la figura 119. Como puede observarse, la mayor cantidad de H₂ se obtiene en condiciones de n = 0,1 y en presencia de KOH para ambos casos.

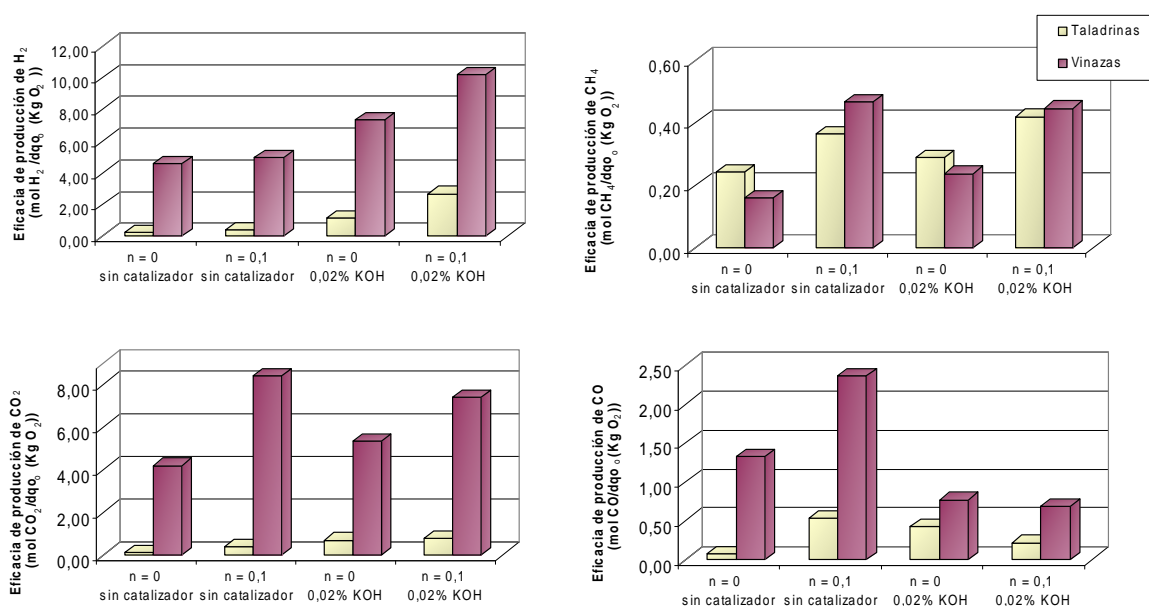


Figura 119. Composición de la fase gaseosa obtenida en cada uno de los experimentos llevados a cabo en la GASC de residuos reales. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 450°C, 250 bar, y una concentración inicial del residuo en torno a 12 g O₂/l.

Los experimentos muestran que la adición de KOH conduce a una disminución en la concentración de CO en el producto gaseoso y un aumento en la producción de hidrógeno. Así pues, la adición de sales alcalinas, probablemente como catalizador ácido-base, aumenta la velocidad de la reacción directa agua-gas ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), aumentando de esta forma la producción de hidrógeno. Simultáneamente, la presencia de oxidante promueve la reacción de reformado de vapor para dar hidrógeno (compuesto orgánico + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), por lo tanto, se aumenta la cantidad de hidrógeno producido al aumentar la concentración de oxidante, puesto que esta pequeña cantidad de oxidante inicia reacciones de oxidación que producen calor favoreciendo las posteriores reacciones de gasificación. Sin embargo, a partir de los resultados presentes en la bibliografía, se observa cómo la producción de hidrógeno se incrementa al aumentar la concentración de oxidante hasta un determinado valor a partir del cual al seguir aumentando la cantidad de oxidante, la producción de H₂ comienza

a disminuir. La cantidad de oxidante que produce la máxima producción de H_2 varía en función de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso, ya que a temperaturas menores, la velocidad de reacción es lenta y se necesita más cantidad de oxidante para alcanzar la máxima producción de hidrógeno. De esta forma Jin y col. (2009) realizaron el estudio de gasificación de la biomasa a 600°C y 250 bar presentando el máximo de producción con $n = 0,2$. En los experimentos de Williams y Onwudili (2005) a 350°C y 12 bar se necesita un $n = 0,53$ para obtener este máximo. Esto significa que la concentración de oxidante es un parámetro importante para la optimización del proceso de producción de hidrógeno, por lo tanto es un factor que se analiza en más profundidad en la sección 4.4.2.2.3.

4. 4. 2. 2. 2. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA GASIFICACIÓN DEL BIO CUT 35

Para realizar el estudio del efecto de la temperatura de reacción en el proceso de gasificación se llevaron a cabo una serie de experimentos en un rango de temperatura comprendido entre $450\text{-}550^\circ\text{C}$ empleando como alimentación emulsiones de Biocut 35, a 250 bar de presión en todos los casos, una concentración inicial, expresado en términos de DQO, alrededor de $12\text{ g de }O_2/l$, un coeficiente de oxidante $n = 0,1$ y empleando KOH como catalizador en todos los experimentos, ya que éstas son las condiciones que han dado lugar a los mejores resultados en los experimentos recogidos en el punto anterior (4. 4. 2. 2. 1.). Las temperaturas y tiempos de residencia de las distintas pruebas se muestran en la tabla 60.

Residuo	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de residencia (s)
Biocut 35	450	20
	500	18
	550	8

Tabla 60. Resumen de las condiciones de operación para el estudio de efecto de la temperatura en GASC del Biocut 35. $[\text{KOH}] = 4 \times 10^{-3}\text{ M}$; $P = 250\text{ bar}$; $\text{DQO}_0 = 12\text{ g }O_2/l$ y $n = 0,1$.

En la figura 120 se representan los resultados obtenidos en términos de eficacia de producción de los distintos gases junto con la eliminación de DQO a las distintas temperaturas estudiadas. Como puede observarse, la eficacia de eliminación de DQO, la producción de hidrógeno, dióxido de carbono y metano aumentaron notablemente con el aumento de la temperatura. Al mismo tiempo, la producción de CO aumenta ligeramente pero siempre en cantidades inferiores al resto de los gases producidos. La reacción agua-gas es una reacción de equilibrio, por lo que al aumentar la concentración de productos en el medio (H_2 y CO_2) favorecería la reacción inversa, aumentando el CO del medio, por lo cual lo ideal sería ir retirando del medio el hidrógeno producido. La mejora en la producción de hidrógeno y dióxido de carbono y la composición tan baja en monóxido de carbono con el aumento de la temperatura se asemeja a los resultados recogidos en la bibliografía por otros autores para condiciones supercríticas (Yu y col., 1993; Antal y col., 1994; Holgate y col., 1995; Lee y col., 2002; Guo y col., 2007). En términos de eliminación de DQO, parece necesario trabajar a temperaturas mayores de $550^{\circ}C$ ya que se obtiene el 80% de eliminación a esta temperatura. Es más, según la bibliografía, los mejores resultados en la eficacia de gasificación se obtienen a partir de $600^{\circ}C$, pero como se ha comentado anteriormente debido a limitaciones de nuestro equipo experimental no es posible alcanzar dicha temperatura de trabajo.

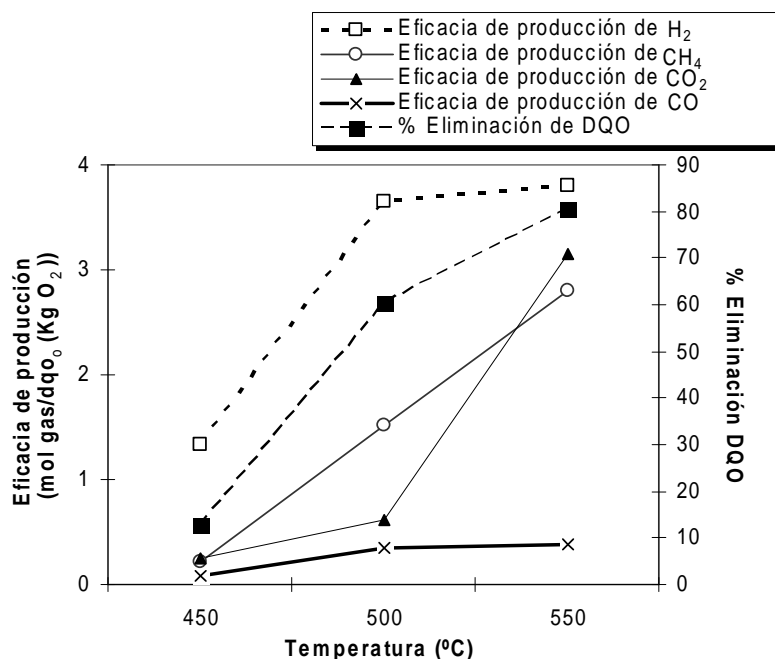


Figura 120. Efecto de la temperatura en la eficacia de producción de gases y eliminación de DQO en el proceso GASC del Biocut 35 a 250 bar, $DQO_0=12 \text{ g O}_2/\text{l}$, $n=0,1$ y presencia de catalizador ($[\text{KOH}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$).

4. 4. 2. 2. 3. ESTUDIO DEL COEFICIENTE DE OXIDANTE EN LA GASIFICACIÓN DEL BIOCUT 35

Una vez estudiado el efecto de la temperatura en el proceso de gasificación, se profundiza en el análisis de los resultados que se obtienen al modificar el coeficiente de oxidante en un rango de $n = 0,1$ a $n = 0,2$ (aporte del 10 al 20% del oxígeno estequiométrico). Esta decisión está justificada en base a los resultados obtenidos anteriormente (apartado 1. 2. 2. 1. de *Discusión de Resultados*), ya que una pequeña cantidad de oxígeno equivalente a un coeficiente $n = 0,1$ mejora la producción de H_2 , pero un aumento de dicho coeficiente hasta $n > 0,2$ presenta una disminución en dicha producción de hidrógeno. Por tanto, en este apartado se dispone a optimizar el valor del coeficiente de oxidante para obtener la mayor producción de este gas en el rango entre 0,1 y 0,2. Para ello se realiza una

serie de experimentos a 250 bar de presión, una DQO inicial de taladrina en torno a 12 g de O₂ /l y dos temperaturas (500°C y 550°C). Las principales condiciones de operación de los experimentos se muestran en la tabla 61 junto con los valores del porcentaje de eliminación de DQO obtenidos en cada caso. Los tiempos de residencia son aproximadamente los mismos en cada temperatura, para poder observar exclusivamente la influencia del coeficiente de oxidante.

Residuo	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Coefficiente de oxidante de oxígeno (n)	% eliminación DQO
Biocut 35	500	18,5	0,07	58,7
	500	20,2	0,10	60,2
	500	21,0	0,15	62,9
	500	20,6	0,19	65,8
Biocut 35	550	7,7	0,10	80,5
	550	7,9	0,13	87,7
	550	7,5	0,19	87,2

Tabla 61. Resumen de las condiciones de operación para el estudio de la influencia del coeficiente de oxidante en la GASC del Biocut 35 a 250 bar, DQO₀=12 g O₂/l, n=0,1 y presencia de catalizador.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la figura 121. Como se puede observar a 550°C la eficacia de producción de hidrógeno y dióxido de carbono aumentan con la cantidad de oxidante adicionado al medio y a partir de los datos recogidos en la tabla 61, la eliminación de DQO está por encima del 80% en todos los experimentos.

A 500°C, el hidrógeno aumenta al aumentar la cantidad de oxígeno adicionado al medio, sin embargo el dióxido de carbono disminuye. En este caso, sólo se obtiene el 60% de eliminación de DQO.

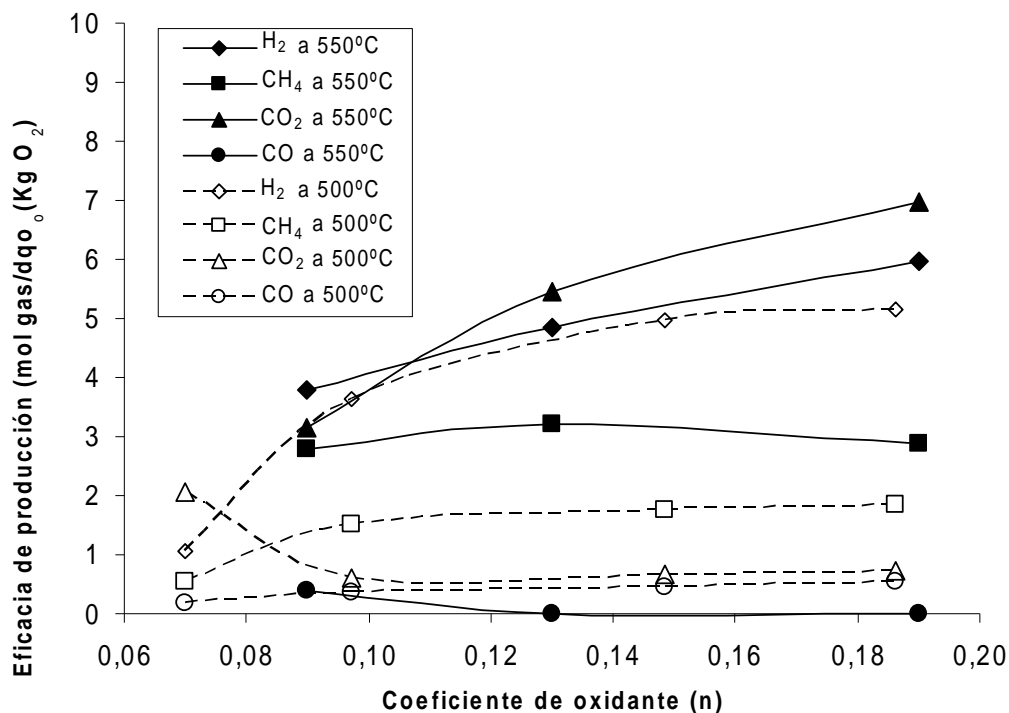


Figura 121. Efecto del coeficiente de oxidante para el proceso GASC del Biocut 35 a 250 bar, 500 y 550°C.

Como se ha comentado anteriormente, para llevar a cabo el proceso de GASC, una pequeña cantidad de oxígeno debe estar presente. En este caso existen dos vías de reacción competitivas: las reacciones de gasificación y de oxidación. Cuando en el medio de reacción existen niveles bajos de oxígeno ($n \sim 0,2$) la reacción de reformado de vapor para producir hidrógeno es más importante que la oxidación. Sin embargo, cuando el oxígeno se encuentra en valores del coeficiente de oxidante superiores a 0,2 aproximadamente, los niveles de producción de hidrógeno disminuyen debido a que la oxidación se vuelve predominante. A pesar de que la cantidad de oxígeno adicionada al sistema no es suficiente para producir la oxidación completa de compuestos orgánicos a dióxido de carbono, los niveles de CO obtenidos son muy bajos en todos los casos. Resultados similares fueron obtenidos por otros autores. Por ejemplo, Lee y col.

(2002) estudiaron la gasificación de la glucosa y la mayoría del monóxido de carbono producido parece proceder de los compuestos solubles en agua, los cuales son los primeros productos que se forman en el proceso de gasificación. Holgate y col. (1995) partir de la hidrólisis de la glucosa en agua supercrítica a 500°C detectaron en la fase líquida como productos mayoritarios el ácido acético, acetilacetona, ácido propenónico, 5-hidroximetilfurfural y acetaldehído; en la fase gaseosa, detectaron monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, etileno e hidrógeno. Estos autores encontraron que la estabilidad de estos compuestos producidos en el proceso disminuyen drásticamente con el aumento de la temperatura, con la excepción de varias especies, entre la cuales destacamos el 5-hidroximetilfurfural, ácido acético y acetaldehído. Estos compuestos resistentes a la temperatura fueron finalmente transformados a metano o dióxido de carbono pero no a monóxido de carbono.

En general, al comparar las dos temperaturas estudiadas se observa como las mayores eficacias de producción de hidrógeno, metano y dióxido de carbono se obtuvieron a 550°C y a su vez en estas condiciones se obtuvieron los menores valores de monóxido de carbono.

4. 4. 2. 2. 4. ESTUDIO DE LA GASC DE VINAZAS

No se ha podido realizar este mismo estudio de análisis del efecto de la temperatura y del coeficiente de oxidante para el caso de GASC de las vinazas, ya que este residuo presenta grandes inconvenientes para ser tratado en el equipo experimental a escala de laboratorio que el grupo de investigación posee. Durante el precalentamiento de las vinazas, fracciones del residuo se quedan adheridas con facilidad en las paredes y se van acumulando hasta dar lugar a problemas de atascos en este punto del sistema. En las figuras 122 y 123 se muestran unas imágenes del residuo que se obtuvo tras la limpieza del sistema en uno de los atascos producidos. Para eliminar el atasco, una vez desconectada la unión de los precalentadores con el resto del sistema, se impulsó agua mediante la bomba de alimentación, que hizo salir de los precalentadores el sólido que se

observa en la figura 122. Tras un cierto tiempo el agua de limpieza comienza a salir mezclada con restos de este sólido (figura 123).

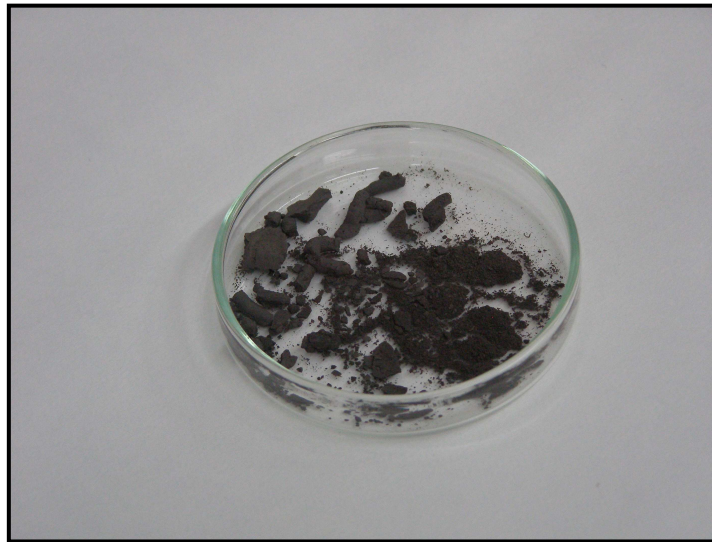


Figura 122. Primera fracción obtenida de los residuos de vinazas a la salida de los precalentadores eléctricos en el atasco del sistema.



Figura 123. Segunda fracción obtenida de los residuos de vinazas a la salida de los precalentadores eléctricos en el atasco del sistema.

4. 4. 3. PROCESO DE GASIFICACIÓN EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS A ESCALA DE PLANTA PILOTO

Realizado el estudio del proceso GASC a escala de laboratorio, se procede a realizar el estudio del proceso de gasificación a escala de planta piloto. La planta piloto que el grupo “Análisis y Diseño de procesos con Fluidos Supercríticos” posee, se concibió para realizar ensayos de Oxidación Hidrotérmica. No obstante, ha sido posible llevar a cabo ensayos de GASC. Para ello, básicamente se suprime el suministro de aire (O₂) desde el compresor, de modo que las pequeñas cantidades de oxidante requeridas se adicionan mediante disoluciones de peróxido de hidrógeno.

4. 4. 3. 1. PROCESO DE GASC DEL BIOGAS EN PLANTA PILOTO

En el caso del Biogas se realizan dos pruebas a la mayor temperatura en esta planta cuando el caudal total está en torno a los 8 l/h. En la primera prueba realizada (Prueba 1), la disolución de Biogas con una DQO inicial de 20 g O₂/l se impulsa a través de la segunda línea de alimentación y la disolución de peróxido de hidrógeno por la primera línea de alimentación de residuo. En la segunda prueba (Prueba 2) se procede a la inversa, para poder comparar los resultados obtenidos al atravesar el residuo los precalentadores o impulsarlo sin ese precalentamiento previo a más de 550°C. Ello es posible ya que las taladrinas en ningún experimento han presentado problemas de taponamiento. En la tabla 62 y 63 se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos en las pruebas realizadas. En la figura 124 se presenta los perfiles de temperatura obtenidos en ambas pruebas realizadas.

PRUEBA 1					
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS		
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	6,7	
T00	0,00	507,8	Caudal másico residuo (kg/h) (2ª línea)	0,5	
T01	0,52	482,7	Caudal másico peróxido (kg/h) (1ª línea)	6,2	
T02	1,66	470,4	T peróxido salida precalentadores (°C)	582,3	
T03	3,14	445,6	T residuo salida precalentadores (°C)	272,9	
T04	4,59	430,9	Presión (bar)	250	
T05	6,23	407,2	Coeficiente de oxidante, n	0,16	
T06	7,89	402,9	Concentración residuo en tanque (g O ₂ /l)	295,9	
T07	9,48	383,3	Concentración inicial (g O ₂ /l)	22,3	
Temperatura media prueba (°C)		431,8	Concentración final (g O ₂ /l)	11,8	
EFICACIA DE PRODUCCIÓN (mol gas/dqo _o)				Eliminación DQO (%)	46,6
H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Tiempo de residencia (s)	89,5
3,2	18,6	3,2	1,6		

Tabla 62. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las prueba 1 de GASC de Biocut 35 realizadas en planta piloto.

PRUEBA 2				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)		
			Caudal másico líquido total (kg/h)	7,9
T00	0,00	496,5	Caudal másico residuo (kg/h) (1 ^a línea)	7,4
T01	0,52	477,1	Caudal másico peróxido (kg/h) (2 ^a línea)	0,5
T02	1,66	471,6	T peróxido salida precalentadores (°C)	264,1
T03	3,14	453,2	T residuo salida precalentadores (°C)	542,4
T04	4,59	439,6	Presión (bar)	250
T05	6,23	414,9	Coeficiente de oxidante, n	0,24
T06	7,89	410,2	Concentración residuo en tanque (g O ₂ /l)	21,4
T07	9,48	390,4	Concentración inicial (g O ₂ /l)	20
Temperatura media prueba (°C)		436,7	Concentración final (g O ₂ /l)	10,5
EFICACIA DE PRODUCCIÓN (mol gas/dqo ₀)			Eliminación DQO (%)	47,4
H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Tiempo de residencia (s)
0,01	1,1	0,2	0,2	65,7

Tabla 63. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las prueba 2 de GASC de Biocut 35 realizadas en planta piloto.

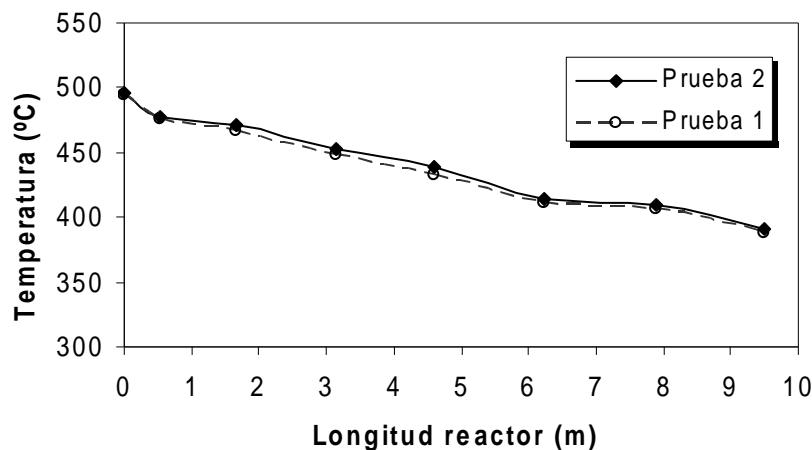


Figura 124. Perfiles de temperatura de las pruebas de GASC de Biocut 35 en planta piloto.

Las diferencias entre ambas pruebas se corresponden con las distintas eficacias de producción de los diferentes gases ya que desde un punto de vista térmico, se observa como ambos perfiles son similares. Las pérdidas de calor observadas en ambos perfiles de temperatura siguen la misma tendencia que las pruebas blanco ya que para observar el carácter endotérmico de la reacción de gasificación en una disminución más acusada del perfil de temperatura se necesitaría mayor concentración de residuo. Como se puede observar en las tablas 62 y 63, en ambos casos se producen mayores valores de producción de metano y menos H_2 que en el caso de encontrarnos a escala de laboratorio. Este hecho puede ser debido a que en planta piloto tenemos tiempos de residencia mayores (tiempos superiores al minuto), sin embargo, a escala de laboratorio las pruebas realizadas presentan tiempos en torno a 20 segundos. Este aumento en los tiempos de residencia parece promover la reacción de metanación del hidrógeno formado en las primeras etapas del proceso. A su vez, comparando los resultados obtenidos en ambas pruebas se observa cómo la diferencia en la cantidad de oxidante suministrado al sistema y el hecho de pasar el residuo a través de los precalentadores eléctricos presentan una influencia clara en la producción de hidrógeno. Al existir en el medio un coeficiente de oxidante $n >$

0,2 se disminuye dicha producción, es decir, resultados similares a los obtenidos a escala de laboratorio. A su vez, al pasar el residuo a través de un precalentamiento previo se favorece la formación de productos no deseados disminuyendo la producción de gases. Estos resultados son similares a los obtenidos en la planta piloto VERENA (Kruse, 2009).

4. 4. 3. 2. PROCESO DE GASC DE VINAZAS EN PLANTA PILOTO

Empleando las vinazas como alimentación, realizamos a escala de planta piloto tres pruebas de GASC. Estas pruebas se llevan a cabo impulsando la disolución de peróxido de hidrógeno por la primera línea de alimentación y la disolución de vinazas por la segunda línea para evitar el problema de atascamiento en los precalentadores que puede producir este tipo de residuo. Se han modificado los caudales individuales de residuo y disolución de peróxido de hidrógeno de tal forma que la DQO está en torno a 12 g O₂/l y el caudal total en torno a 10 l/h. En la tabla 64 se presentan las condiciones de operación y los resultados obtenidos en las pruebas de gasificación llevadas a cabo. En la figura 125 se muestran los perfiles de temperatura de las distintas pruebas llevadas a cabo.

PRUEBA 1				
PERFIL TEMPERATURA			CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)	Caudal másico líquido total (kg/h)	10,6
T00	0,00	403,3	Caudal másico residuo (kg/h) (2ª línea)	4,6
T01	0,52	378,6	Caudal másico peróxido (kg/h) (1ª línea)	6
T02	1,66	384,2	T peróxido salida precalentadores (°C)	563,8
T03	3,14	384,7	T residuo salida precalentadores (°C)	188,9
T04	4,59	386,6	Presión (bar)	250
T05	6,23	379,7	Coeficiente de oxidante, n	0,12
T06	7,89	383,3	Concentración residuo en tanque (g O ₂ /l)	30,3
T07	9,48	375,7	Concentración inicial (g O ₂ /l)	13,2
Temperatura media prueba (°C)		381,8	Concentración final (g O ₂ /l)	8,7
EFICACIA DE PRODUCCIÓN (mol gas/dq _o)			Eliminación DQO (%)	33,6
H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Tiempo de residencia (s)
0,7	0,7	3,1	0,3	138,2

Tabla 64. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de GASC de vinazas realizadas en planta piloto.

PRUEBA 2					
PERFIL TEMPERATURA				CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)		Caudal másico líquido total (kg/h)	10,4
T00	0,00	420,7		Caudal másico residuo (kg/h) (2 ^a línea)	2,3
T01	0,52	392,5		Caudal másico peróxido (kg/h) (1 ^a línea)	8,1
T02	1,66	398,9		T peróxido salida precalentadores (°C)	511,1
T03	3,14	397,2		T residuo salida precalentadores (°C)	197,8
T04	4,59	397,5		Presión (bar)	250
T05	6,23	387,5		Coefficiente de oxidante, n	0,15
T06	7,89	389,8		Concentración residuo en tanque (g O ₂ /l)	34,7
T07	9,48	378,6		Concentración inicial (g O ₂ /l)	7,7
Temperatura media prueba (°C)		391,7		Concentración final (g O ₂ /l)	5,1
EFICACIA DE PRODUCCIÓN (mol gas/dqo _o)				Eliminación DQO (%)	34,3
H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Tiempo de residencia (s)	81,8
2,6	4,6	7,9	1,3		

Tabla 64 (continuación). Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de GASC de vinazas realizadas en planta piloto (continuación).

PRUEBA 3					
PERFIL TEMPERATURA				CONDICIONES DE OPERACIÓN Y RESULTADOS	
Termopar	Longitud (m)	T prueba (°C)			
T00	0,00	395,4		Caudal másico líquido total (kg/h)	13,9
T01	0,52	372,3		Caudal másico residuo (kg/h) (2ª línea)	5,8
T02	1,66	378,4		Caudal másico peróxido (kg/h) (1ª línea)	8,1
T03	3,14	380,2		T peróxido salida precalentadores (°C)	533,3
T04	4,59	382,5		T residuo salida precalentadores (°C)	153,5
T05	6,23	376,2		Presión (bar)	250
T06	7,89	379,7		Coefficiente de oxidante, n	0,17
T07	9,48	369,9		Concentración residuo en tanque (g O ₂ /l)	30,3
Temperatura media prueba (°C)		377		Concentración inicial (g O ₂ /l)	12,6
EFICACIA DE PRODUCCIÓN (mol gas/dqo₀)				Concentración final (g O ₂ /l)	9,9
H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	Eliminación DQO (%)	21,7
1,6	0,9	5,6	0,5	Tiempo de residencia (s)	132,2

Tabla 64 (continuación). Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de GASC de vinazas realizadas en planta piloto (continuación).

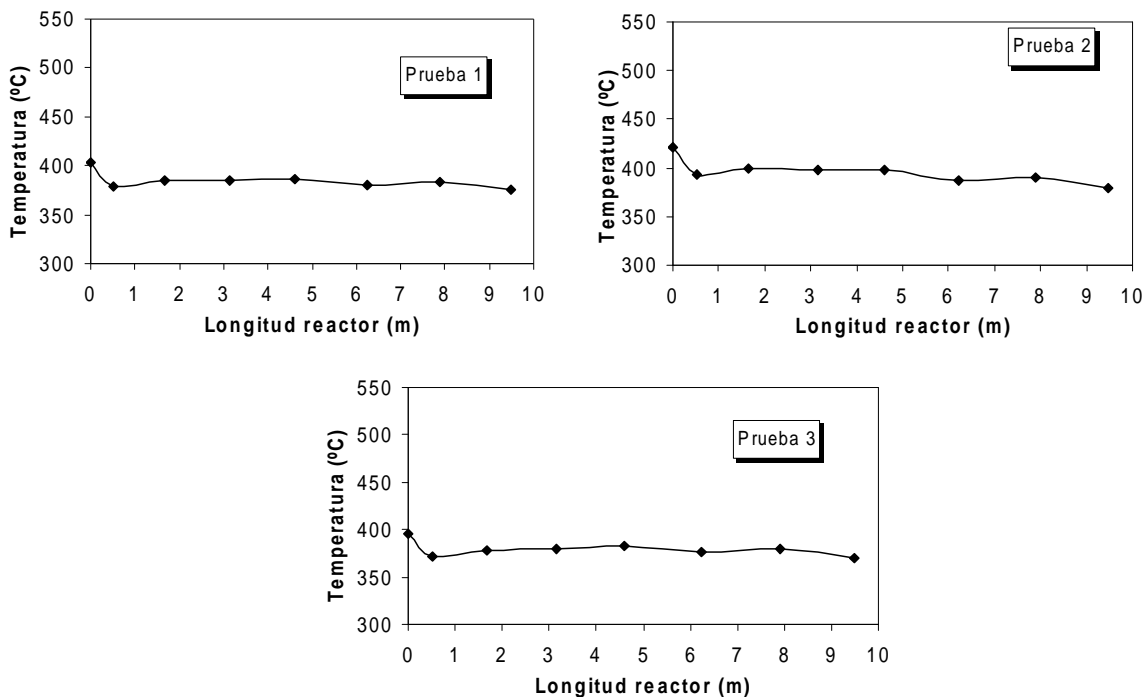


Figura 125. Perfiles de temperatura de las pruebas de GASC de vinazas en planta piloto.

No es posible comparar los resultados de este apartado con los obtenidos en el anterior, pues en el caso de las vinazas, la concentración inicial es inferior a la presente en las pruebas de Biocut 35; Además, el residuo de vinazas no se precalienta a más de 200°C para evitar los problemas de taponamiento que pueden llegar a producir, lo que implica temperaturas promedio menores en el reactor. Estas menores temperaturas también influyen en la menor producción de gases.

Este estudio del proceso de gasificación en condiciones supercríticas a escala de planta piloto no ha podido ser realizado en mayor profundidad, puesto que con el sistema actual, no es posible alcanzar temperaturas de operación superiores a los 510°C al inicio del reactor, siendo necesarias, tal y como ha quedado patente en los estudios realizados a escala de laboratorio y en los estudios precedentes recogidos en la bibliografía, temperaturas mayores (a partir de 600°C)

para alcanzar elevadas eficacias de gasificación. Debido a estas circunstancias y para continuar con el estudio de dicho proceso en condiciones óptimas, sería necesario modificar el diseño del sistema de precalentamiento de la planta piloto, de manera que se pudieran alcanzar las temperaturas deseadas.

4. 5. COMPARACIÓN DEL PROCESO OASC FRENTE AL PROCESO GASC

En la presente memoria y en concreto en este apartado de Resultados y Discusión se han presentado los resultados obtenidos en dos procesos, ambos hidrotérmicos, para el tratamiento de residuos acuosos: el proceso OASC y el proceso GASC. En el proceso OASC se consigue eliminar el residuo vía oxidación del mismo. Este proceso es exotérmico por lo cual, aunque hay que aportar calor para llevar al residuo hasta 400°C aproximadamente, para iniciar la reacción; si el residuo es lo suficientemente concentrado y la entalpía de la reacción es elevada, el calor generado en la reacción se invierte: primero en elevar la temperatura del medio de reacción, pudiendo salir el efluente del proceso hasta 550-580°C. De esta forma se consiguen elevados porcentajes de eliminación del residuo. En segundo lugar, el contenido energético del efluente del reactor puede ser aprovechado para precalentar la alimentación hasta las condiciones necesarias para iniciar la reacción consiguiéndose por tanto, el automantenimiento del proceso (proceso autotérmico). En tercer lugar, después de ceder el calor necesario para el automantenimiento del proceso, el efluente del proceso puede seguir conteniendo un elevado potencial energético por lo que su aprovechamiento puede llegar a ser factible (por ejemplo, generación de energía por expansión en turbinas, etc.). En el proceso GASC, se consigue eliminar el residuo vía gasificación del mismo, lo que implica la generación de gases combustibles (H_2 y CH_4 fundamentalmente). Al contrario que OASC, este proceso es endotérmico, y además son necesarias temperaturas mayores de operación ($>600^\circ C$) para obtener elevadas eficacias de gasificación del mismo, por lo que sólo en el caso de obtener una elevada eficacia de producción H_2 y/o CH_4 , este proceso podrá llegar a ser rentable.

A raíz de los resultados recogidos en el presente trabajo de investigación el proceso OASC presenta elevadas eficacias de tratamiento a escala de planta piloto (98% de eliminación de DQO para Biocut 35) pudiendo llegar a ser autotérmico si se reducen al máximo las pérdidas de calor que se puedan producir. Una vez optimizado el proceso, en el escalamiento a sistema industrial, podría obtenerse un proceso autotérmico con eficacia de eliminación del 99,9% e incluso generarse un excedente de energía que pudiera ser aprovechado, como se ha comentado anteriormente. Hay que indicar que en este estudio no se ha podido optimizar el proceso GASC por limitaciones de los equipos, por lo que no se han podido realizar pruebas a temperatura $\geq 600^{\circ}\text{C}$, donde las eficacias de producción de H_2 y la eliminación de DQO se estima que sería bastante mayores. Sin embargo, incluso en dicho caso, al ser el proceso GASC de carácter endotérmico, sería energéticamente deficitario y por sí solo nunca alcanzaría régimen autotérmico, sino que habría que aportar una energía considerable para alcanzar unas temperaturas tan elevadas. Por estas razones, parece ser que el proceso OASC resulta ser más adecuado en el tratamiento de residuos.

5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y en base a la discusión precedente, se han establecido las siguientes conclusiones:

a) Respecto a la oxidación hidrotérmica en condiciones supercríticas (OASC) de vinazas a escala de laboratorio:

1. El tratamiento de vinazas mediante la oxidación en agua supercrítica se debe realizar evitando la etapa de precalentamiento en ausencia de oxidante, impulsando el residuo a través de una segunda línea de alimentación de residuo directamente a la entrada del reactor donde se mezcla con otra corriente de agua o residuo acuoso con menor concentración a alta temperatura. De esta forma se pueden tratar residuos que presentan problemas de pirólisis y formación de carbonilla en esta etapa de precalentamiento y que conllevan asociados problemas de taponamiento en el sistema.
2. En las pruebas de OASC con vinazas en las que el residuo atraviesa los precalentadores se ha detectado formación de carbonilla. Además, los balances de carbono obtenidos indican que en el sistema se puede haber estado reteniendo parte de la materia orgánica contenida inicialmente en la alimentación. Por esta causa, hay que tomar con precaución los valores cinéticos obtenidos en este trabajo de investigación ya que la eliminación real puede ser menor que la predicha.
3. Dentro de las pruebas realizadas en un rango de temperatura de 400-500°C a presión de 250 bar y $n = 2$. El mayor grado de eliminación en el proceso OASC de vinazas a escala de laboratorio se obtiene a 500°C, dando lugar a un 85% de eliminación de DQO.

b) Respecto a la oxidación hidrotérmica en condiciones supercríticas (OASC) a escala de planta piloto:

4. Se ha escalado con éxito el proceso de OASC a planta piloto, verificándose el correcto funcionamiento de la planta piloto OASC de la UCA. Los rangos de operación que permite dicha planta son: de 6-25 l/h para el caudal suministrado por la bomba situada en la primera línea de alimentación; de 0,8-5,4 l/h para el caudal suministrado por la bomba situada en la segunda línea de alimentación; el caudal mínimo de aire resulta ser de 40 g/min; y la temperatura máxima a la salida del precalentador eléctrico con una potencia total de 7250W es de 550°C para un caudal de líquido por la primera línea de 10 l/h.
5. Se han contrastado los datos de fenol obtenidos experimentalmente en planta piloto frente a los predichos a partir de la cinética recogida en la bibliografía. Se han realizado experimentos a escala piloto en un rango de 374-410°C de temperatura promedio en el reactor, entre 3-32 de coeficiente de oxidante, una concentración inicial de 1-12 g fenol/l, 10-13,5 l de caudal total de líquido y tiempo de residencia entre 49-84 s. Los resultados siguen la tendencia esperada por lo que el equipamiento y los procedimientos de operación son adecuados, y la aproximación del reactor tubular a flujo pistón puede considerarse aplicable.
6. No se puede considerar un comportamiento adiabático del reactor de oxidación en agua supercrítica de la planta piloto. De hecho, las pérdidas son bastantes acusadas, lo que pone de manifiesto que sería necesario mejorar el aislamiento térmico del reactor para reducir las pérdidas de calor que se producen a lo largo del mismo.
7. Las pérdidas de calor se han caracterizado a partir de la determinación de un coeficiente global de pérdida de calor del reactor con los alrededores "L". Se ha establecido el valor de dicho coeficiente mediante el empleo del software PROSIM PLUS y los perfiles de temperatura obtenidos en pruebas blanco. A través de una regresión lineal múltiple de los valores de los coeficientes

obtenidos se establece una ecuación empírica para calcular el coeficiente global de pérdida de calor de un experimento determinado en función del caudal total empleado y la temperatura promedio del reactor. Este coeficiente resulta ser: $L \text{ (W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) = -0,21T \text{ (K)} - 0,24Q \text{ (l/h)} + 122,6$. Para unas condiciones típicas de 400°C de temperatura promedio y 16 l/h de caudal total, se obtiene un coeficiente de 35 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Este elevado valor corrobora la necesidad de mejorar el aislamiento térmico.

8. Se han llevado a cabo con éxito pruebas de oxidación en condiciones supercríticas de taladrinas (Biocut 35) a escala piloto. Se ha trabajado en un rango de concentraciones de 12-51 g O₂/l, de temperatura inicial de 420-430°C, temperatura promedio entre 380-510°C, un coeficiente de oxidante de 1,4-7,7 y caudal líquido de 10 y 17 l/h, lo que implica un rango de tiempo de residencia de 14-63 s. Por ello, ha sido posible trabajar a concentraciones hasta diez veces superior a las ensayadas a escala laboratorio en estudios previos (51 g O₂/l), sin que se produzcan problemas operacionales. Ha sido posible alcanzar un 98% de eliminación de DQO con un tiempo de residencia de 15 segundos, y con el calor generado en la reacción, la temperatura de salida en el reactor es de 480°C.
9. Debido a la existencia de pérdidas energéticas a lo largo del reactor, es necesario una concentración mínima de taladrina a partir de la cual el calor generado por la reacción es superior a las pérdidas que se producen. Para conseguir que la temperatura de salida sea aproximadamente la misma que la de entrada se necesita una concentración de taladrina en torno a 45-50 g O₂/l para un caudal típico de 10 l/h.
10. La concentración más adecuada de taladrina es de 51 g O₂/l de DQO para un caudal de alimentación líquida de 17 l/h y un coeficiente de exceso $n = 1,7$; ya que es la concentración a la cual se ha obtenido una mayor conversión y a la cual se podría obtener una mayor recuperación energética debido a que se consigue un perfil de temperatura elevado sin sobrepasar la temperatura de operación máxima permitida para el reactor (550°C).

11. Una vez que en el medio de reacción existe oxidante en exceso, un aumento del coeficiente de exceso de oxidante a partir de $n = 1,2$ no influye de manera significativa en el grado de eliminación alcanzado e incluso sería contraproducente ya que disminuye la temperatura promedio del reactor a la vez que se consume una mayor cantidad de oxidante.
 12. En función del residuo a tratar, en cada caso concreto, es necesario optimizar el volumen del reactor, ya que un sobredimensionamiento, como ocurre en la planta piloto OASC de la UCA, contribuye a un aumento de las pérdidas de calor sin mejorar la eficacia del proceso. Todo ello va en detrimento del automantenimiento térmico del proceso aumentando los costes de operación a la vez que contribuye a un aumento del coste del reactor.
 13. El tratamiento de vinazas mediante el proceso OASC a escala de planta piloto no presenta resultados satisfactorios debido a que las vinazas presentan una DQO máxima de 30 g O₂/l y a su vez, ésta se reduce por tener que impulsar a las vinazas por una segunda línea de alimentación y mezclarse a la entrada del reactor con otra corriente acuosa a alta temperatura. Esta concentración, no resulta suficiente para vencer las pérdidas de calor existentes en el reactor, por lo que las temperaturas promedio alcanzadas en las pruebas han sido insuficientes para obtener una alta eliminación de materia orgánica. La máxima temperatura de mezcla al inicio del reactor ha sido de 430°C y la máxima temperatura promedio de 400°C para un caudal total líquido de 10 l/h y n de 5,5. Estas condiciones han producido un 88% de eliminación de DQO.
- c) Respecto a la gasificación hidrotérmica en condiciones subcríticas (GASUB) a escala de laboratorio:
14. La GASUB ha resultado insatisfactoria en todos los casos estudiados, pues la producción de hidrógeno ha sido prácticamente nula incluso con la adición de catalizador.

15. En la gasificación de la glucosa, compuesto modelo representativo de la biomasa, un aumento en la concentración de la glucosa produce un descenso en la eficacia de gasificación de carbono a la vez que produce un aumento en la producción de hidrógeno, aunque este aumento no es suficiente para hacer que sea un proceso eficaz.
 16. Los resultados obtenidos en la GASUB de lixiviados y vinazas no han resultado satisfactorios en cuanto a la producción de H_2 y CH_4 .
- d) Respecto a la gasificación hidrotérmica en condiciones supercríticas (GASC) a escala de laboratorio:
17. Se han reproducido los datos del proceso GASC de glucosa recogidos en la bibliografía. Con ello, se ha validado el procedimiento de operación para la GASC empleando los mismos sistemas experimentales previamente validados y empleados para la OASC.
 18. En los experimentos de GASC con glucosa a una temperatura de $450^\circ C$, se puede establecer como tiempo de residencia adecuado un valor en torno a los 20 segundos, pues un aumento de esta variable no produce un efecto muy importante en la eficacia de gasificación de glucosa. Para dicho tiempo se obtiene una eficacia de producción de hidrógeno en torno a 1,3 moles de hidrógeno con respecto a dgo inicial ($kg O_2$).
 19. Los lixiviados de RSU no han sido tratados mediante el proceso GASC ya que estos residuos presentan alta conductividad debido a su alto contenido en sales lo que podría originar problemas de atascos en el reactor debido a la insolubilidad de las sales en condiciones supercríticas.
 20. Es posible mejorar la eficacia de producción de hidrógeno y metano en la GASC de vinazas y taladrinas modificando las condiciones de operación, llegando incluso a duplicarse al adicionar al medio una pequeña cantidad de

oxidante ($n=0,1$) y en presencia de 0,02% en peso de KOH que actúa como catalizador.

21. La máxima temperatura que se ha podido establecer en el proceso GASC de taladrinas ha sido de 550°C obteniéndose en estas condiciones la mayor eficacia de producción de hidrógeno (6 moles/dqo_o), de metano (3 moles/dqo_o) y de dióxido de carbono (7 moles/dqo_o) con una producción prácticamente nula de monóxido de carbono. Estas eficacias de producción podrían seguir aumentando con el aumento de la temperatura hasta los 600°C, pero por límites operacionales de los equipos experimentales, dicha temperatura no se ha podido conseguir.
 22. La producción de hidrógeno en la GASC de taladrinas aumenta al aumentar el coeficiente de oxidante hasta $n=0,2$ aproximadamente, lo que se justificaría por el hecho de que la reacción de reformado para producir hidrógeno es más importante que la oxidación en estos casos. Sin embargo, cuando el oxígeno se encuentra en valores del coeficiente de oxidante superiores a 0,2 aproximadamente, los niveles de producción de hidrógeno disminuyen debido a que la oxidación se vuelve predominante.
- e) Respecto a la gasificación hidrotérmica en condiciones supercríticas a escala de planta piloto:
23. Modificando la metodología de operación de la planta piloto se ha podido llevar a cabo pruebas de GASC suprimiendo el suministro de aire (O₂) desde el compresor, de modo que las pequeñas cantidades de oxidante requeridas se adicionan mediante la impulsión al sistema de disoluciones de peróxido de hidrógeno.
 24. Debido al carácter endotérmico de la GASC y las limitaciones operacionales de la planta piloto no se han podido obtener elevadas eficacias de producción de hidrógeno en los experimentos realizados.

25. En la GASC de taladrinas a escala de planta piloto se produce mayores valores de producción de metano y menos Hidrógeno que en el caso de encontrarnos a escala de laboratorio. Este hecho puede deberse a dos motivos:
- Presentar tiempos de residencia mayores a escala de planta piloto (> 60 s) frente a los 20 s de las pruebas a escala de laboratorio, lo que parece promover la reacción de metanación del hidrógeno formado en las primeras etapas del proceso.
 - Existir en el medio un coeficiente de oxidante $n > 0,2$ que disminuye la producción de hidrógeno.
26. La GASC de vinazas en planta piloto no ha sido satisfactoria obteniéndose bajas producciones de gases combustibles debido a la imposibilidad de obtener altas temperaturas en el reactor por varios motivos:
- Las vinazas no se precalientan a más de 200°C al tener que ser impulsadas mediante la segunda línea de alimentación líquida.
 - La DQO inicial de las vinazas es menor que las presentadas por las taladrinas.
 - El carácter endotérmico de la GASC.
- f) Respecto a la comparación del proceso OASC frente al GASC para el tratamiento de taladrina:
27. Los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que, en las condiciones estudiadas, el proceso OASC es técnicamente más viable, por obtener elevadas eficacias de eliminación, no presentar problemas operacionales y permitir la posibilidad de iniciar el proceso a temperaturas inferiores y alcanzar un régimen autotérmico, e incluso producir una energía excedente, lo que favorece en última instancia que el proceso fuese económicamente viable.

6. RECOMENDACIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación, se exponen a continuación una serie de recomendaciones para futuros estudios con el objetivo de mejorar los procesos de oxidación y gasificación hidrotérmicos y profundizar en su estudio.

- 1.- Respecto al proceso de oxidación hidrotérmica, una vez analizados los resultados experimentales obtenidos a escala de planta piloto se pueden establecer los siguientes pasos a seguir:
 - Analizar los efectos de corrosión que hayan podido producirse en las pruebas experimentales llevadas a cabo en la planta piloto OASC de la UCA mediante el corte de varias secciones del reactor y la realización de un estudio de corrosión, ya que se han tratado diversos residuos y en concentraciones hasta diez veces superiores a las tratadas a escala de laboratorio, lo que pudiera haber favorecido el proceso de corrosión.
 - Buscar un sistema de calentamiento alternativo a los precalentadores eléctricos o en su defecto sobredimensionar estos últimos de manera que trabajen como máximo al 50-60% de su potencia ya que valores mayores disminuyen en gran medida su período de vida. A su vez, analizar otros sistemas de aislamiento, por ejemplo, mediante el uso de coquillas que presenten una mayor grado de aislamiento y se facilite el montaje y desmontaje del mismo.
 - Profundizar en el apartado de simulación del proceso OASC para establecer las mejores condiciones de operación en cada caso sin necesidad de realizarlo de forma experimental evaluando el aprovechamiento energético, analizar el escalado a nivel industrial y realizar el estudio económico del proceso. Ello supone modificar/ampliar la base de datos del software PROSIM PLUS ya que actualmente no cubre la posibilidad de trabajar con residuos complejos.
 - Profundizar en la posible formación de llama hidrotérmica en el interior del reactor en cuanto a su detección, control y beneficios.

- Para poder obtener un proceso OASC de vinazas eficaz se puede estudiar la posibilidad de tratar mezclas de vinazas junto con taladrinas u otro tipo de residuos que aumente la concentración inicial de la alimentación y se produzca un mayor calor de reacción, con ello una mayor temperatura en el reactor produciendo, a su vez, una mayor depuración del residuo y, por otro lado, posibilitar que el proceso se automantenga térmicamente.

2.- Respecto al proceso de gasificación hidrotérmica, las dos limitaciones más importantes que presenta este proceso es la necesidad de alcanzar temperaturas en torno a los 600°C y el carácter endotérmico de la reacción. Así que se pueden establecer los siguientes pasos a seguir:

- Estudiar la combinación de un proceso OASC y a continuación un proceso GASC. Así, en el proceso OASC se trataría un residuo de elevada concentración con un coeficiente de exceso $n=1,2$, generándose calor de reacción que elevaría la temperatura hasta 600°C con lo que se conseguirá depurar > 99,9% del residuo de modo que el efluente de este proceso a temperatura de 600°C y con aún una pequeña cantidad de oxidante residual se introduciría en el proceso GASC donde se mezcla con la biomasa a tratar.
- Analizar la posibilidad de co-gasificación de distintos tipos de biomasa o junto a algún tipo de combustible, de manera que la presencia de distintos compuestos produzcan un efecto sinérgico que mejore la eficacia del proceso.
- Ampliar el estudio del proceso GASC catalítico con nuevos catalizadores que mejoren las eficacias de gasificación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abdallah, M. A. H.; Asfour, S. S.; Veziroglu, T. N. (1999). **Solar-hydrogen energy system for Egypt**. International Journal of Hydrogen Energy, 24, 505-517.
- Adegbesan, K. O.; Donnelly, J. K.; Moores, R. G.; Bennion, D. W. (1986). **Liquid phase oxidation kinetics of oil sands bitumen: models for in situ combustion numerical simulators**. AIChE Journal, 32 (8), 1242-1252.
- Aki, S.; Abraham, M. A. (1999a). **Catalytic supercritical water oxidation of pyridine: comparison of catalysts**. Ind. Eng. Chem. Res., 38, 358-367.
- Aki, S. N. V. K.; Abraham, M. A. (1999b). **Catalytic supercritical water oxidation of pyridine: kinetic and mass transfer**. Chemical Engineering Science, 54, 3533-3542.
- Alava, J.I.; Ipiñaza, E., Ortiz de Urbina, G.; Múgica, J. C.; Yurramendi, L.; Labarta, C., Solozabal, R. (1994). **Eliminación de fluidos de corte y taladrinas por electrocoagulación, una nueva alternativa tecnológica**. Tecnología del agua, 130, 55-67.
- Alonso, E.; Cocero, M. J. ; Torio, R. ; Vallelado, D. ; Fdz-Polanco, D. ; Fdz-Polanco, F. (1999). **Supercritical water oxidation of a dyestuff wastewater in pilot plant**. Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids, chemistry and materials. Abril, Nottingham, U.K., 443-448.
- Álvarez Gallego, C. J.; (1998). **Estudios de biodegradabilidad aerobia de residuos aceitosos procedentes de taladrinas industriales**. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.
- Amin, S.; Reid, R.; Modell, M. (1975). **Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase**. Am. Soc. Mech. Eng. (75-ENAs-21), 8.
- Anikeev, V.; Yermakova, A.; Goto, M. (2004). **Decomposition and oxidation of aliphatic nitro compounds in supercritical water**. Ind. Eng. Chem. Res., 43 (26), 8141-8147.
- Anitescu, G.; Zhang, Z.; Tavlarides, L. L. (1999). **A kinetic study of methanol oxidation in supercritical water**. Ind. Eng. Chem. Res., 38(6), 2231-2237.
- Anitescu, G.; Tavlarides, L. L. (2001). **Supercritical water oxidation reaction pathway and kinetics of polychlorinated biphenyls**. Proceedings of the Conference on Environmental Research: New Approaches to Managing Environmental Quality in the Heartland, Manhattan, KS, United States, May 21-24, 2001, Meeting Date 2001, 40-51.

- Anitescu, G.; Tavlarides, L. L. (2005). **Oxidation of biphenyl in supercritical water: reaction kinetics, key pathways, and main products.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 1226-1232.
- Anitescu, G.; Tavlarides, L.L.; Munteanu, V. (2004). **Decomposition of monochlorobiphenil isomers in supercritical water in the presence of metanol.** *AIChE Journal*, 50 (7), 1536-1544.
- Antal, M. J., Jr.; Manarungson, S.; Mok, W. S.-L. (1994). **Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water.** *Thermochem. Biomass Convers.*, 3rd Meeting Date 1992, 2, 1367-77.
- Antal, M. J., Jr.; Allen, S. G.; Schulman, D.; Xu, X.; Divilio, R. J. (2000). **Biomass gasification in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4040-4053.
- APHA; AWWA; WPCF. (1990). **Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.** Ed: Díaz de Santos, S. A. Edición en español.
- Armbruster, U.; Martin, A.; Krepel, A. (2001). **Partial oxidation of propane in sub- and supercritical water.** *Journal of Supercritical Fluids*, 21(3), 233-243.
- Armellini, F. J. ; Tester, J. W. (1991). **Experimental methods for studying salt nucleation and growth from supercritical water.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 4, 254-264.
- Armellini, F. J.; Tester, J. W. (1993). **Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapour from 450-550°C and 100-250 bar.** *Fluid Phase Equilibria*, 84, 123-142.
- Augustine, C.; Tester, J. W. (2009). **Hydrothermal flames: From phenomenological experimental demonstrations to quantitative understanding.** *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 415-430.
- Aymonier C. (2000). **Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concept innovants de réacteurs sonochimique et électronique.** Tesis Doctoral: Génie des Procédés: Université Bordeaux I, Francia.
- Aymonier, C.; Gratiás, A.; Mercadier, J.; Cansell, F. (2001). **Global reaction heat of acetic acid oxidation in supercritical water.** *Journal of Supercritical Fluids*, 21, 219 – 226.

- Azadi, P.; Khodadadi, A. A.; Mortazavi, Y.; Farnood, R. (2009). **Hydrothermal gasification of glucose using Raney nickel and homogeneous organometallic catalysts**. Fuel Processing Technology, 90(1), 145-151.
- Baillod, C. R.; Faith, B. M.; Masi, O. (1982). **Fate of specific Pollutants during wet oxidation and ozonation**. Environ. Progress, 1 (3), 217-227.
- Baillod, C.R.; Faith, B. M. (1983). **Wet oxidation and ozonation of specific organic pollutants**. EPA-600/2-83-060.
- Barner, H. E.; Huang, C. Y.; Johnson, T.; Jacobs, G.; Martch, M. A.; Killilea, W.R. (1992a). **Supercritical water oxidation: an emerging technology**. Journal of Hazardous Materials, 31, 1-17.
- Barner, H. E.; Huang C. Y.; Killilea W. R.; Hong G. T. (1992b). **Supercritical water oxidation with overhead effluent quenching**. PCT Int. Appl. 9221622.
- Benito, J. M.; Gutiérrez, B.; Pazos, C.; Coca, J. (1997). **Eliminación de aceites y grasas en emulsión en aguas residuales de la industria siderúrgica**. Tecnología del Agua, 171, 6573.
- Benjamin, Kenneth M.; Savage, Phillip E. (2005). **Supercritical water oxidation of methylamine**. Ind. Eng. Chem. Res., 44(14), 5318-5324.
- Benjamin, K. M.; Savage, P. E. (2005). **Detailed chemical kinetic modeling of methylamine in supercritical water**. Ind. Eng. Chem. Res., 44(26), 9785-9793.
- Benjamin, K. M.; Meyer, J.; Sefa, F.; Lane, S. (2009). **Quantum chemical and detailed chemical kinetic modeling of methylamine oxidation: Applications to atmospheric and supercritical water chemistries**. Abstracts of Papers, 237th ACS National Meeting, Salt Lake City, UT, United States, March 22-26, 2009.
- Bermejo, M. D.; Cabeza, P.; Bahr, M.; Fernandez, R.; Rios, V.; Jimenez, C.; Cocero, M. J. (2009). **Experimental study of hydrothermal flames initiation using different static mixer configurations**. Journal of Supercritical Fluids, 50(3), 240-249.
- Bermejo, M. D.; Cocero, M. J. (2006). **Supercritical water oxidation: a technical review**. AIChE Journal, 52(11), 3933-3951.

- Bermejo, M. D.; Cantero, F.; Cocero, M. J. (2008). **Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations.** *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 542-549.
- Beslin P., Cansell F., Garrabos Y., Demazeau G., Berdeu B. and Sentagnes D. (1997) **Le traitement hydrothermal des déchets: une solution innovante.** *Déchets Sci. Tech.*, 5, 17-21.
- Béziat, J-C. ; Besson, M. ; Gallezot, P. ; Durécu, S. (1999). **Catalytic wet air oxidation on a Ru/TiO₂ catalyst in a trickle-bed reactor.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1310-1315.
- Bianchetta, S.; Li, L.; Gloyna, E. F. (1999). **Supercritical water oxidation of methylphosphonic acid.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(8), 2902-2910.
- Botreau M. and Monboisse X. (2003) **Réalisation d'un pilote hydrothermale appliqué aux effluents industriels.** In: *Les déchets : les entretiens de l'environnement*, Pau, ed. APESA. Pau: APESA.
- Boukis, N.; Galla, U.; D'Jesus, P.; Dinjus, E. (2005). **Production of hydrogen and methane from biomass in supercritical water.** Joint 20th AIRAPT-43rd EHPRG.
- Britz, T. J.; Van Der Merwe, M.; Riedel, K. H. J. (1992). **Influence of phenol additions on the efficiency of an anaerobic hybrid digester treating landfill leachate.** *Biotechnology Letters*, 14, 323-328.
- Brock, E. E.; Oshima, Y.; Savage, P. E.; Barker, J. R. (1996). **Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water.** *Journal of Physical Chemistry*, 100, 15834-15842.
- Broell, D.; Kraemer, A.; Vogel, H. (2002). **Heterogeneously catalyzed partial oxidation of methane in supercritical water.** *Chemie Ingenieur Technik*, 74 (6), 795-800.
- Broll, D.; Kramer, A.; Vogel, H. (2002). **Partial oxidation of propene in sub- and supercritical water.** *Chemie Ingenieur Technik*, 74(1-2), 81-85.
- Bruce, D. A.; Thies, M. C.; O'Brien, C. (2003). **Supercritical water oxidation of the PCB congener 2-chlorobiphenil: a kinetic analysis.** *American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, 43 (2), 142-147.
- Burke, J. M., (1991). **Waste treatment of metalworking fluids, a comparison of three common methods.** *Lubrication Engineering*, 47 (4), 238-246.

- Byrd, A. J.; Pant, K. K.; Gupta, R. B. (2007). **Hydrogen production from glucose using Ru/Al₂O₃ catalyst in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3574-3579.
- Calvosa, L.; Monteverdi, A.; Rindone, B.; Riva, G. (1991). **Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation.** *Water Research*, 25(8), 985-993.
- Calzavara, Y.; Jousot-Dubien, C.; Turc, H.-A.; Fauvel, E.; Sarrade, S. (2004). **A new reactor concept for hydrothermal oxidation.** *J. of Supercritical Fluids*, 31, 195-206.
- Campos, D.; McDowell, K. L.; Tolman, C. A. (1994). **Thermodynamic analysis of wet oxidation.** Proceedings of the fourth international symposium. Chemical oxidation: technology for the nineties. Nashville, Tennessee. USA.
- Cansell, F. (2002). **Method for treating waste by hydrothermal oxidation.** International Patent *WO 0220414*. 14-03-2002.
- Cansell, F.; Beslin, P.; Berdeu, B. (1998). **Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes.** *Environmental Progress*, 17 (4), 240-245.
- Cansell F. & Farhi R. (2002) **Rapport de la mission d'évaluation du développement industriel du procédé d'oxydation hydrothermale au Japon organisée par le Ministère des Affaires Etrangères** : période du 04 au 08 février 2002. Pessac: ICMCB, 6 p.
- Carapellucci, R. (2002). **Power generation using dedicated woody crops: thermodynamics and economics of integrated plants.** *Renewable Energy*, 27, 143-159.
- Casal, V.; Schmidt, H. (1998). **SUWOX-a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons.** *Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), 269-276.
- Chang, C. J.; Li, S. S.; Ko, C. M. (1995). **Catalytic wet oxidation of phenol and p-chorophenol contaminated waters.** *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 64, 245-252.
- Chang, Keng-Chen, Li, L.; Gloyna, E. F. (1993). **Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate.** *Journal of Hazardous Materials*, 33, 51-62.
- Chang, S. J., Liu, Y. C. (2007). **Degradation mechanism of 2,4,6-trinitrotoluene in supercritical water oxidation.** *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1430-1435.

- Chen, F.; Wu, S.; Chen, J.; Rong, S. (2001). **COD removal efficiencies of some aromatic compounds in supercritical water oxidation.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 9(2), 137-140.
- Chen, G.; Lei, L.; Yue, P.L. (1999). **Wet oxidation of high-concentration reactive dyes.** Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1837-1843.
- Chen, G.; Lei, L.; Hu, X.; Yue, P. L. (2003). **Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater.** Separation and Purification Technology, 31, 71-76.
- Chen, P.; Li, L.; Gloyna, E.F. (1995). **Simulation of a concentric-tube reactor for supercritical water oxidation.** Inn. Supercrit. Fluids, 24, 348.
- Chiesa, S. C.; Manning, J. F., Jr. (1987). **Fermentation industry wastes.** Journal Water Pollution Control Federation, 59(6), 445-448.
- Chkoundali, S.; Alaya, S.; Launay, J. C.; Gabsi, S.; Cansell, F. (2008). **Hydrothermal oxidation of olive oil mill wastewater with multi-injection of oxygen simulation and experimental data.** Environmental Engineering Science, 25(2), 173-180.
- Chowdhury, A. K.; Ross, L. W. (1975). **Catalytic WAO of strong wastewaters.** AIChE Symp. Ser., 152, 46-58.
- Chung, J.; Lee, M.; Ahn, J.; Bae, W.; Lee, Y. W.; Shim, H. (2009). **Effects of operational conditions on sludge degradation and organic acids formation in low-critical wet air oxidation.** Journal of Hazardous Materials, 162 (1), 10-16.
- Cocero, M. J.; Alonso, E.; Sanz, M. T.; Fernández-Polanco, F. (2002). **Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation.** Journal of Supercritical Fluids, 24, 37 – 46.
- Cocero Alonso, M. J.; González Calvo, R.; Fernández-Polanco, F.; Soria García, J.L. (1997). **Supercritical oxidation system using a cooled-wall shell.** Spain Patent *ES 2108627*. 16-12-1997.
- Cocero, M.; Martínez, J.L. (2004). **Cool wall reactor for supercritical oxidation. Modelling and operation results.** J. of Supercritical Fluids, 31, 41-55.
- Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. (2002). **Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water.** Nature, 418(6901), 964-967.

- Crain, N.; Tebbal, S.; Li, L.; Gloyna, E. F. (1993). **Kinetics and reaction pathways of pyridine oxidation in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2259-2268.
- Croiset, E.; Rice, S. F.; Hanush, R. G. (1997). **Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water.** *AIChE Journal*, 49 (9), 2343-2352.
- Crooker P. J.; Ahluwalia K. S.; Fan Z. (2000). **Operating results from supercritical water oxidation plants.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4865-4870.
- Cui, B.; Cui, F.; Jing, G.; Xu, S.; Huo, W.; Liu, S. (2009). **Oxidation of oily sludge in supercritical water.** *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1-3), 511-517.
- Dagaut, P.; Cathonnet, M.; Boettner, J.C. (1996). **Chemical kinetic modelling of the supercritical water oxidation of methanol.** *J. Supercritical Fluids*, 98, 33-42.
- Danielson, T. A. (1995). **Corrosion of selected alloys in sub- and supercritical water oxidation environments.** Master Thesis, University of Texas at Austin.
- Debellefontaine H. (2003) **Etat de développement de l'oxydation hydrothermale.** Les déchets: les entretiens de l'environnement, ed. APESA. Pau: APESA.
- Delgado, J.; Aznar, M.; Corella, J. (1997). **Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(5), 1535-1543.
- Dell'Orco, P.; Gloyna, E. F.; Buelow, S. J. (1993). **The separation of solids from supercritical water.** *Supercritical Fluid Engineering Science*, ACS Chapter 25, 314-326.
- Demirbas, A. (2002). **Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield.** *Energy Conversion and Management*, 43, 897-909.
- Dietrich, M. J.; Randall, T. L.; Canney, P. J. (1985). **Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater.** *Environmental Progress*, 4 (3), 171-177.
- DiLeo, G. J.; Neff, M. E.; Savage, P. E. (2007). **Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water.** *Energy & Fuels*, 21(4), 2340-2345.

- DiLeo, G. J.; Neff, M. E.; Kim, S.; Savage, P. E. (2008). **Supercritical water gasification of phenol and glycine as models for plant and protein biomass.** *Energy & Fuels*, 22(2), 871-877.
- Dinaro, J. L.; Howard, J. B.; Green, W. H.; Tester, J. W.; Bozzelli, J. W. (2000). **Analysis of an elementary reaction mechanism for benzene oxidation in supercritical water.** *Proceedings of the Combustion Institute*, 28 (2), 1529-1536.
- Ding, J.-W.; Chen, F.-G.; Wu, S.-F.; Rong, S.-X. (2001). **Kinetics of aniline oxidation in supercritical water.** *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 15 (1), 66-70.
- Ding, Z. Y.; Frisch, M. A., Li, L. ; Gloyna, E. F. (1996). **Catalytic oxidation in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3257-3279.
- D'Jesus, P.; Artiel, C.; Boukis, N.; Kraushaar-Czarnetzki, B.; Dinjus, E. (2005). **Influence of educt preparation on gasification of corn silage in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9071-9077.
- Drews, M. J.; Barr, M.; Williams, M. (2000). **A kinetic study of the SCWO of a sulfonated lignin waste stream.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4784-4793.
- Dutournié P. (2000). **Modélisation de réacteurs d'oxydation de déchets organiques en milieu aqueux supercritique.** Tesis Doctoral. Génie des Procédés: Université de Pau et des Pays de l'Adour (Francia).
- Dutournie, P.; Mercadier, J.; Mateos, D.; Cansell, F. (2007). **Hydrothermal oxidation treatment reactor: Experimental and simulated study of a non-anticipated phenomenon at the reactor inlet.** *Journal of Supercritical Fluids*, 42(2), 234-240.
- Eckert, C. A.; Leman, G. W.; Yang, H. H. (1990). **Homogeneous catalysis for wet oxidation: design and economic feasibility of a mobile detoxification unit.** *Hazard. Mat. Control*, 3, 20.
- Elliott, D. C.; Sealock, L. J., Jr.; Baker, E. G. (1994). **Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 3. Batch reactor process development experiments for organics destruction.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(3), 558-65.
- Elliott, D. C.; Sealock, L. J., Jr.; Baker, E. G. (1993). **Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 1542-1548.

- Ellis, C. E. (1998). **Wet air oxidation of refinery spent caustic**. Environmental Progress, 17 (1), 28-30.
- Emanuel, N.M.; Denisov, E.T.; Mazius, Z.K. (1984). **Oxidation of organic compounds**. Pergamon Press, New York.
- Erkonak, H.; Sogut, O. O.; Akgun, M. (2008). **Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation**. Journal of Supercritical Fluids, 46 (2), 142-148.
- Fang, Z.; Xu, S. K.; Smith, R. L., Jr. (2005). **Destruction of deca-chlorobiphenyl in supercritical water under oxidizing conditions with and without Na₂CO₃**. Journal of Supercritical Fluids, 33, 247-258.
- Fang, Z.; Xu, S.; Butler, I.S.; Smith, R.L.; Kozinski, J.A. (2004a). **Destruction of decachlorobiphenyl using supercritical water oxidation**. Energy & Fuels, 18, 1257-1265.
- Fang, Z.; Minowa, T.; Smith, R. L., Jr.; Ogi, T.; Kozinski, J. A. (2004b). **Liquefaction and gasification of cellulose with Na₂CO₃ and Ni in subcritical water at 350°C**. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2454-2463.
- Fang, Z.; Minowa, T.; Fang, C.; Smith, R. L., Jr.; Inomata, H.; Kozinski, J. A. (2008). **Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose**. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 981-990.
- Fauvel, E.; Jousot-Dubien, C.; Guichardon, P.; Charbit, G.; Sarrade, S. (2004). **A double-wall reactor for hydrothermal oxidation with supercritical water across the inner porous tube**. J. of Supercritical Fluids, 28, 47-56.
- Fourcault, A.; García-Jarana, B.; Sánchez-Oneto, J.; Marias, F., Portela, J. R. (2009). **Supercritical water oxidation of phenol with air: experimental results and modelling**. Chemical Engineering Journal, 152, 227-233.
- Foussard, J. N.; Debellefontaine, H.; Besombes-Vailhé, J. (1989). **Efficient elimination of organic liquid wastes. Wet air oxidation**. Journal of Environmental Engineering, 115 (2), 367-385.
- Franco, C.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I. (2003). **The study of reactions influencing the biomass steam gasification process**. Fuel, 82, 835-842.

- Friedman, A. A.; Smith, J. E.; DeSantis, J.; Plak, T.; Ganley, R. C. (1988). **Characteristics of residues from wet air oxidation of anaerobics sludges.** Journal WPCF, 60 (11), 1971-1978.
- Fulger, M.; Ohai, D.; Mihalache, M.; Pantiru, M.; Malinovski, V. (2009). **Oxidation behavior of Incoloy 800 under simulated supercritical water conditions.** Journal of Nuclear Materials, 385 (2), 288-293.
- Gadhe, Jayant B.; Gupta, Ram B. (2005). **Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(13), 4577-4585.
- García, I., Bonilla, J. L.; Jiménez, P.; Ramos, E. (1997). **Biodegradation of phenol compounds in vinasses with *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*.** Water Research, 31(8), 2005-2011.
- García, K. M. (1996). **Data acquisition testing in supercritical water oxidation using machine cutting oils and metals.** HTD (Am. Soc. Mech. Eng.), 335 (Proceedings of the ASME Heat Transfer Division), 4, 169-176.
- García García, P.; Garrido Fernández, A. (1990). **Aplicación de la tecnología jet-reactor a la oxidación húmeda de las aguas residuales de las industrias derivadas del olivo.** Grasas y Aceites, 41, 158-162.
- Gasafi, E.; Reinecke, M. Y.; Kruse, A.; Schebek, L. (2008). **Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production.** Biomass and Bioenergy, 32, 1085-1096.
- Gassó, S.; Baldasano, J. M.; González, M.; Abatzoglou, N.; Lemonnier, J. P.; Chornet, E. (1992). **Wet oxidation via two-phase flow reactor and high mass-transfer regimes.** Ind. Eng. Chem. Res., 31, 2057-2062.
- Ge, H.-G.; Chen, K.-X.; Zhang, Z.-J.; Zheng, L. (2003). **Supercritical water oxidation of p-aminophenol with H₂O₂.** Guocheng Gongcheng Xuebao, 3 (4), 381-384.
- Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H. (1987). **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** Ozone Sci. Eng. 9, 335-352.

- Goemans, M.; Li, L.; Gloyna, E. F. (1995). **The separation of inorganic salts from supercritical water by cross-flow microfiltration.** Sep. Sci. Tech., 30, 235-241.
- Goldacker, H.; Abeln, J.; Kluth, M.; Kruse, A.; Schmieder, H.; Wiegand, G. (1996). **Oxidation of organic material in supercritical water and carbon dioxide.** High Pressure Chemical Engineering.
- Gopalan, S.; Savage, P. E. (1995). **A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water.** AIChE Journal, 41 (8), 1864-1873.
- Goto, M.; Nada, T.; Ogata, A.; Kodama, A.; Hirose, T. (1998). **Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses.** Journal of Supercritical Fluids, 13, 277-282.
- Goto, M.; Nada, T.; Kodama, A.; Hirose, T. (1999a). **Kinetic analysis for destruction of municipal sewage sludge and alcohol distillery wastewater by supercritical water oxidation.** Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1863-1865.
- Goto, M.; Shiramizu, D.; Kodama, A.; Hirose, T. (1999b). **Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge.** Ind. Eng. Chem. Res., 38(11), 4500-4503.
- Griffith J. W. and Raymond D. H. (2002). **The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant.** Waste Management, 22, 453-459.
- Guo, L. J.; Lu, Y. J.; Zhang, X. M.; Ji, C. M.; Guan, Y.; Pei, A. X. (2007). **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study.** Catalysis Today, 129, 275-286.
- Hao, X. H.; Guo, L. J.; Mao, X.; Zhang, X. M. and Chen, X.J. (2003). **Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water.** International Journal of Hydrogen Energy, 28, 55-64.
- Harris, M. T.; Jolley, R. L.; Oswald, G. E.; Rose, J. C. (1983). **Wet oxidation of phenol and naphthalene (as a surrogate PAH) in aqueous and sludge solution: application to coal-conversion waste-water and sludge treatment.** Report ORNL/TM-8576, 1-46 (Oak Ridge National Laboratory).

- Hashaïkeh, R.; Fang, Z.; Butler, I. S.; Kozinski, J. A. (2005). **Sequential hydrothermal gasification of biomass to hydrogen**. Proceedings of the Combustion Institute, 30, 2231-2237.
- Hashaïkeh, R.; Butler, I. S.; Hawari, J.; Kozinski, J. A. (2006). **Selective promotion of catalytic reactions during biomass gasification to hydrogen**. Energy Fuel, 20, 2743-2747.
- Hashaïkeh, R.; Fang, Z.; Butler, I. S.; Hawari, J.; Kozinski, J. A. (2007). **Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion**. Fuel, 86, 1614-1622.
- Hayashi, R.; Onishi, M.; Sugiyama, M.; Koda, S.; Oshima, Y. (2007). **Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model**. Journal of Supercritical Fluids, 40, 74-83.
- Helling, R. K.; Strobel, M. K.; Torres, R. J. (1981). **Kinetics of wet oxidation of biological sludges from coal conversion wastewater treatment**. ORNL/MIT-332.
- Helling, R.K.; Tester, J.W. (1987). **Oxidation kinetics of carbon monoxide in supercritical water**. Energy & Fuels, 1, 417.
- Helling, R.K.; Tester, J.W. (1988). **Oxidation of simple compound and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol**. Environ. Sci. Tech., 22, 1319.
- Henrikson, J.T.; Savage, P.E. (2004). **Potencial explanations for the inhibition and acceleration of phenol SCWO by water**. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 4841-4847.
- Hodes, Marc; Marrone, Philip A.; Hong, Glenn T.; Smith, Kenneth A.; Tester, Jefferson W. (2004). **Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation - Part A: fundamentals and research**. Journal of Supercritical Fluids, 29(3), 265-288.
- Holgate, H.R.; Webley, P.A.; Tester, J.W.; Helling, R.K. (1992). **Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the water-gas shift reaction in observed kinetics**. Energy & Fuels, 6 (5), 586-97.
- Holgate, H.R.; Tester, J.W. (1994). **Oxidation of hydrogen and carbon monoxide in sub- and supercritical water: reaction kinetics, pathways, and water-density effects. 2. Elementary reaction modelling**. The Journal of Physical Chemistry, 98(3), 810-822.

- Holgate, H.; Meyer, J.; Tester, J. (1995). **Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water.** *AIChE Journal*, 41(3), 637-648.
- Houser, T. J.; Zhou, Y.; Liu, X. (1996). **The destruction of selected hazardous compounds using supercritical water.** *J. Supercritical Fluids*, 9, 106-112.
- IHOBE (Sociedad Pública Gestión Ambiental Gobierno Vasco) (1999). **Taladrinas agotadas: un residuo a reducir.** Oficina Técnica para la minimización. 3ª Edición. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente. Gobierno Vasco.
- Imamura, S. (1982). **Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Co-Bi complex oxides.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 21, 570-575.
- Imamura, S. (1988). **Wet oxidation of organic compounds catalyzed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 718-721.
- Imamura, S. (1999). **Catalytic and noncatalytic wet oxidation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1743-1753.
- Ishida, Y.; Kumabe, K.; Hata, K.; Tanifuji, K.; Hasegawa, T.; Kitagawa, K.; Isu, N.; Funahashi, Y.; Asai, T. (2009). **Selective hydrogen generation from real biomass through hydrothermal reaction at relatively low temperatures.** *Biomass and Bioenergy*, 33, 8-13.
- Izumizaki, Y.; Park, K. C.; Tachibana, Y.; Tomiyasu, H.; Fujii, Y. (2005). **Organic decomposition in supercritical water by an aid of ruthenium (IV) oxide as a catalyst-exploitation of biomass resources for hydrogen production-.** *Progress in Nuclear Energy*, 47, 544-552.
- Izumizaki, Y.; Park, K. C.; Yamamura, T.; Tomiyasu, H.; Goda, B.; Fujii, Y. (2008). **Exothermic hydrogen production system in supercritical water from biomass and usual domestic wastes with an exploitation of RuO₂ catalyst.** *Progress in Nuclear Energy*, 50, 438-442.
- Jaulin, L.; Chornet, E. (1987). **High shear jet-mixers as two phase reactors: an application to the oxidation of phenol in aqueous media.** *Can. J. Chem. Eng.*, 65 (2), 64-70.
- Jian, C.; Wang, Y. (2004). **Kinetic modeling for the oxidation of methanol in supercritical water.** *Sichuan Daxue Xuebao, Gongcheng Kexueban*, 36 (5), 35-39.

- Jimenez, A. M.; Borja, R.; Martin, A.; Raposo, F. (2006). **Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with *Penicillium decumbens***. *Journal of Environmental Management*, 80(4), 303-310.
- Jin, H.; Lu, Y.; Guo, L.; Cao, C.; Zhang, X. (2009). **Hydrogen production by partial oxidative gasification of biomass and its model compounds in supercritical water**. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.059.
- Joglekar, H.; Samant, S. D.; Joshi, J. B. (1991). **Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols**. *Water Research*, 25 (2), 135-145.
- Joussot Dubien C., Didier G. and Turc H. A. (2000). **Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières**. Brevet Français *FR 2814967*. 10-11-2000.
- Ju, M.-T.; Feng, C.-W. (2000). **Kinetics of phenol oxidation in supercritical water**. *Shuichuli Jishu*, 26(2), 105-109.
- Kabyemela, B.; Adschiri, T.; Malaluan, R.; Arai, K. (1997). **Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water**. *Ind.Eng.Chem.Res.* 36, 1552-1558.
- Kabyemela, B. M.; Adschiri, T.; Malaluan, R. M.; Arai, K. (1999). **Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(8), 2888-2895.
- Kane, R. D. (1999). **Pick the right materials for wet oxidation**. *Chem. Eng. Progress*, marzo, 51-58.
- Katsoni, A.; Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis, N. P.; Diamadopoulos, E.; Mantzavinos, D. (2008). **Wet air oxidation of table olive processing wastewater: Determination of key operating parameters by factorial design**. *Water Research*, 42 (14), 3591-3600.
- Killilea, W. R.; Swallow, K. C.; Hong, G. T. (1992). **The fate of nitrogen in supercritical water oxidation**. *J. Supercritical Fluids*, 5, 72-8.
- Kim, B.-J.; Won, Y.-S.; Lee, J.-H. (2003a). **Kinetics of ethylene glycol oxidation in supercritical water**. *Kongop Hwahak*, 14(2), 182-188.

- Kim, B. R.; Anderson, S. G.; Zermia, J. F. (1992a). **Aerobic treatment of metal-cutting-fluid wastewater.** *Water Environment Research*, 64(3), 258-263.
- Kim, B. R.; Zermia, J. F.; Anderson, S. G.; Stroup, D. P.; Rai, D. N. (1992b). **Anaerobic removal of COD in metal-cutting-fluid wastewater.** *Water Environment Research*, 64(3), 216-222.
- Kim, Y.-L.; Kim, J.-D.; Lim, J. S.; Lee, Y.-W.; Yi, S.-C. (2002). **Reaction pathway and kinetics for uncatalyzed partial oxidation of p-xylene in sub- and supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (23), 5576-5583.
- Kim, Y.-L.; Kim, J.-D.; Lim, J. S.; Lee, Y.-W.; Yi, S.-C. (2003b). **Effects of reaction conditions on selectivity of terephthalic acid in uncatalyzed partial oxidation of p-xylene under subcritical and supercritical water.** *Hwahak Konghak*, 41(1), 26-32.
- Kodra, D.; Balakotaiah, V. (1992). **Modeling of supercritical oxidation of aqueous wastes in a deep-well reactor.** *AIChE Journal*, 38 (7), 988-1001.
- Kolaczkowski, S. T.; Beltrán, F. J.; McLurgh, D. B. (1997). **Wet air oxidation of phenol: factors that may influence global kinetics.** *Trans IChemE*, 75 (B), 257-265.
- Koo, M.; Lee, W. K.; Lee, C. H. (1997). **New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction.** *Chemical Engineering Science*, 52 (7), 1201-1213.
- Krajnc, M.; Levec, J. (1994). **Catalytic oxidation of toxic organics in supercritical water.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, L101-L107.
- Krajnc, M.; Levec, J. (1996). **On the kinetics of phenol oxidation in supercritical water.** *AIChE Journal*, 42 (7), 1977-1984.
- Krisunov, L. B.; MacDonald, D. D. (1995). **Corrosion in supercritical water oxidation systems: a phenomenological analysis.** *J. Electrochemical Society*, 142 (12), 4069-4073.
- Kritzer, P.; Boukis, N.; Dinjus, E. (1999a). **Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion process.** *J. Supercritical Fluids*, 15, 205-227.
- Kritzer, P.; Boukis, N.; Dinjus, E. (1999b). **Investigations of the corrosion of reactor materials during the process of supercritical water oxidation (SCWO).** *Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids Chemistry and Materials*, Nottingham, April.

- Kruse, A.; Ederer, H.; Mas, C.; Schmieder, H. (2000a). **Kinetic studies of methanol oxidation in supercritical water and carbon dioxide.** NATO Science Series, Series E: Applied Sciences, 366 (Supercritical Fluids), 439-450.
- Kruse, A.; Meier, D.; Rimbrecht, P.; Schacht, M. (2000b). **Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide.** Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4842-4848.
- Kruse, A.; Gawlik, A. (2003). **Biomass conversion in water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways.** Ind. Eng. Chem. Res., 42, 267-279.
- Kruse, A. (2009). **Hydrothermal biomass gasification.** J. of Supercritical Fluids, 47, 391-399.
- Kumar, A.; Jones, D. D.; Hanna, M. A. (2009). **Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology.** Energies, 2, 556-581.
- Lachance, R.; Paschkewitz, J.; DiNaro, J.; Tester, J. W. (1999). **Thiodiglycol hydrolysis and oxidation in sub- and supercritical water.** J. Supercritical Fluids, 16(2), 133-147.
- Lavric, E. D.; Weyten, H.; De Ruyck, J.; Plesu, V.; Lavric, V. (2005). **Self-sustained supercritical water oxidation process for organic pollutant removal. Part I. Heat integration and energetic sufficiency through supercritical steam turbine.** Revue Roumaine de Chimie, 49(12), 1021-1028.
- Leboreiro, R. (1997). **Diseño y evaluación de alternativas para la depuración de vinazas de alcohol en Tomelloso (Ciudad Real).** Proyecto de la empresa Holo Economía y Medio Ambiente, SL.
- Lee, Dong-Soo; Gloyna, E. F. (1990). **Efficiency of H₂O₂ and O₂ in supercritical water oxidation of 2, 4-dichlorophenol and acetic acid.** J. Supercritical Fluids, 3, 249-255.
- Lee, G.-H.; Nunoura, T.; Matsumura, Y.; Yamamoto, K. (2002a). **Global kinetics of 2-chlorophenol disappearance with NaOH in Supercritical Water.** J. Chemical Engineering of Japan, 35(12), 1252-1256.
- Lee, I.; Kim, M.; Ihm, S.-K. (2002bb). **Gasification of glucose in supercritical water.** In. Eng. Chem. Res., 41, 1182-1188.

- Lee, H.-C.; In, J.-H.; Hwang, K.-Y.; Lee, C.-H. (2004). **Decomposition of ethylenediaminetetraacetic acid by supercritical water oxidation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 3223-3227.
- Lee, H. C.; Kim, J. H.; In, J. H.; Lee, C. H. (2005). **NaFeEDTA decomposition and hematite nanoparticle formation in supercritical water oxidation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6615-6621.
- Lei, L.; Hu, X.; Chen, G.; Porter, J. F.; Lock Yue, P. (2000). **Wet air oxidation of desizing wastewater from the textile industry.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2896-2901.
- Lendormi T., Prévot C., Doppenberg F., Spérandio M. and debellefontaine H. (2001) **Wet oxidation of domestic sludge and process integration: the Minéralis® process.** *Water Sci. Technol.*, 44(10), 163-169.
- Leusbrock, I.; Metz, S. J.; Rexwinkel, G.; Versteeg, G. F. (2008). **Quantitative approaches for the description of solubilities of inorganic compounds in near-critical and supercritical water.** *J. of Supercritical Fluids*, 47, 117-127.
- Levec, J.; Smith, J. M. (1976). **Oxidation of acetic acid solutions in a trickle-bed reactor.** *AIChE J.*, 22 (1), 159-168.
- Levec, J. (1997). **Wet Oxidation processes for treating industrial wastewaters.** *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 11 (1), 47-58.
- Li, L.; Chen, P.; Gloyna, E. F. (1991). **Generalized kinetic model for wet oxidation of organics compounds.** *AIChE Journal*, 37 (11), 1687-1697.
- Li, L.; Chen, P.; Gloyna, E.F. (1993a). **Kinetic model for wet oxidation of organic compounds in subcritical and supercritical water.** *Supercrit. Fluid Eng. Sci.*, 24, 306.
- Li, L.; Gloyna, E. F.; Sawicki, J. E. (1993b). **Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation.** *Water Environment Research Washington*, 65(3), 250-257.
- Li, L.; Portela, J. R.; Vallejo, D.; Gloyna, E. F. (1999). **Oxidation and hydrolysis of lactic acid in near-critical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (7), 2599-2606.
- Li, R.; Savage, P. E.; Szmukler, D. (1993). **2-Chlorophenol oxidation in supercritical water: global kinetics and reaction products.** *AIChE Journal*, 39 (1), 178-87.

- Li, R.; Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992). **Kinetics of CO₂ formation of phenols in supercritical water.** Environ. Sci. Technol., 26 (12), 2388-2395.
- Limousin, G.; Jousot-Dubien, C.; Papet, S.; Garrabos, Y.; Sarrade, S. (1999). **Hydrothermal oxidation of organic compounds oxidation kinetics of acetic acid and dodecane.** Recents Progres en Genie des Procédés, 13 (71), 165-172.
- Lin, S. H.; Ho, S. J.; Wu, C. L. (1996). **Kinetic and performance characteristics of wet air oxidation of high-concentration wastewater.** Ind. Eng. Chem. Res., 35, 307-314.
- Liu, N.; Cui, H. Y.; Yao, D. (2009). **Decomposition and oxidation of sodium 3,5,6-trichloropyridin-2-ol in sub- and supercritical water.** Process Safety and Environmental Protection, 87, 387-394.
- López, J. (1996). **Depuración de Residuos oleosos de sentinas por oxidación acuosa.** Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. España.
- López, J.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (1999). **Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: kinetic modelling.** Journal of Hazardous Materials, B67, 61-73.
- Lu, Y. J.; Guo, L. J.; Ji, C. M.; Zhang, X. M.; Hao, X. H.; Yan, Q. H. (2006). **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study.** International Journal of Hydrogen Energy 31, 822-831.
- Lu, Y.; Guo, L.; Zhang, X.; Yan, Q. (2007). **Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water.** Chemical Engineering Journal, 131, 233-244.
- Lu, Y.J.; Jin, H.; Guo, L. J.; Zhang, X. M.; Cao, C.Q.; Guo, X. (2008). **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor.** International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6066–6075.
- Luck, F. **Wet air oxidation: past, present and future.** (1999). Catal. Today, 53, 81-91.
- Lutz, A. E.; Bradshaw, R. W.; Keller, J. O.; Witmer, D. E. (2003). **Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming.** International Journal of Hydrogen Energy 28, 159-167.

- Mao, Z. Q. (2003). **Hydrogen-a future clean energy in china**. Symposium on Hydrogen Infrastructure Technology for Energy and Fuel Applications, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.
- Martín, M. I. (1998). **Oxidación húmeda y en agua supercrítica de disoluciones acuosas de compuestos modelo y de aguas residuales industriales**. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Martino, C.J.; Savage, P.E. (1997). **Supercritical water oxidation kinetics, products, and pathways for CH₃- and CHO- substituted phenols**. Ind. Eng. Chem, Res., 36, 1391-1400.
- Marrone, P. A.; Hodes, M.; Smith, K. A.; Tester, J. W. (2004). **Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation-Part B: Commercial/full-scale applications**. J. Supercritical Fluids, 29, 289-312.
- Marrone, P. A.; Hong, G. T. (2009). **Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes**. Journal of Supercritical Fluids, 51(2), 83-103.
- Mateos, D. (2003). **Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale: étude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles**. Tesis Doctoral. Génie des Procédés : Bordeaux I. Francia.
- Mateos, D.; Portela, J.R.; Mercadier J.; Marias F.; Marraud C.; Cansell F. (2005). **New approach for kinetic parameters determination for hydrothermal oxidation reaction**. J. Supercritical Fluids, 34, 63-70.
- Matsumura, Y.; Xu, X.; Antal, M. J. Jr. (1997) **Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water**. Carbon, 35 (6), 819-824.
- Matsumura, Y. (2002a). **Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan**. Energy Conversion and Management 43, 1301-1310.
- Matsumura, Y. (2002b). Biomass **Gasification in Supercritical Water with Partial Oxidation**. Proc. of the 8th Meeting on Supercritical Fluids, 2, 707-712.

- Matsumura, Y.; Minowa, T. (2004). **Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed.** International Journal of Hydrogen Energy, 29(7), 701-707.
- Matsumura, Y.; Harada, M.; Nagata, K.; Kikuchi, Y. (2006). **Effect of heating rate of biomass feedstock on carbon gasification efficiency in supercritical water gasification.** Chemical Engineering Communications, 193(5), 649-659.
- Matsumura, Y.; Hara, S.; Minowa, T.; Noda, Y.; Shimizu, Y. (2007). **Catalyst-slurry supercritical water gasification (CS-SCWG) as a new wet biomass gasification technology.** 15th European Biomass Conference and Exhibition: From Research to Market Deployment. Berlin.
- Merchant, K. P. (1992). **Studies in heterogeneous reactions.** (tomado de Mishra y col., 1995). Tesis Doctoral. University of Bombay. India.
- Meyer, J.C.; Marrone, P.A.; Tester, J.W. (1995). **Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water.** AIChE J., 41(9), 2108.
- Minowa, T.; Zhen, F.; Ogi, T. (1998a). **Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst.** J. of Supercritical Fluids, 13, 253-259.
- Minowa, T.; Ogi, T. (1998b). **Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst.** Catalysis Today, 45, 411-416.
- Minowa, T.; Ogi, T.; Yokoyama, S. Y. (1995). **Hydrogen production from wet cellulose by low temperature gasification using a reduced nickel catalyst.** Chemistry Letters, (10), 937-8.
- Miranda, S.; Sánchez-Oneto, J.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. J. (2005). **Aplicación de la oxidación húmeda a residuos de destilerías vínicas.** Residuos, 84, 112-118.
- Mishra, V.S.; Mahajani, V.V.; Joshi, J.B. (1995). **Wet air oxidation.** Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2-48.
- Modell M.; Kuharich E. F.; Rooney M. R (1993). **Supercritical water oxidation process and apparatus for waste mixtures containing organics and inorganics.** PCT Int. Appl. 9300304.

- Modell, M.; Kuharich, Evan F.; Rooney, Michael R. (1991). **Supercritical water oxidation process and apparatus of organics with inorganics**. PCT Int. Appl. WO 93 00, 304 (Cl. CO2F11/08), 07 Jan 1993, US Appl. 722,979, 28 Jun.
- Modell, M.; Larson, J.; Sobczynski, F. (1992). **Supercritical water oxidation of pulp mill sludges**. Tappi Journal, 75 (6), 195-202.
- Motonobu, G.; Daisuke, S.; Akio, K.; Tsutomu, H. (1999). **Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(11), 4500 – 4503.
- Mucha, J.; Zarzycki, R. (2008). **Analysis of wet oxidation process after initial thermohydrolysis of excess sewage sludge**. Water Research, 42(12), 3025-3032.
- Mueggenburg H. H.; Rousar D. C.; Young M. F. (1995). **Supercritical water oxidation reactor with wall conduits for boundary flow control**. US Patent 5387398. 1995-02-07.
- Mundale, V. D.; Joglekar, H. S.; Kalam, A.; Joshi, J. B. (1991). **Regeneration of activated carbon by wet air oxidation**. Can. J. Chem. Eng., 69, 1149-1159.
- Nebot, E. (1989). **Depuración de vertidos de destilerías vínicas mediante filtro anaerobio en rango termofílico**. Trabajo de Grado de Licenciatura en Ciencias Químicas. Universidad de Cádiz.
- Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K. (2006). **An overview of hydrogen production from biomass**. Fuel Processing Technology, 87, 461-472.
- Nieto, F. (2005). **Automatización de una planta piloto para la oxidación en agua supercrítica**. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Sevilla.
- O'Brien, C. P.; Thies, M. C.; Bruce, D. A. (2005). **Supercritical water oxidation of the PCB congener 2-chlorobiphenyl in methanol solutions: a kinetic analysis**. Environmental Science and Technology, 39(17), 6839-6844.
- Oe T., Suzuki A.; Takahashi O.; Yasuo N. (1997). **Apparatus and method for supercritical water oxidation of organic wastes**. Jpn. Kokai Tokyo Koho 09314155.

- Onwudili, J. A.; Williams, P. T. (2009). **Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5645-5656.
- Osada, M.; Sato, T.; Watanabe, M.; Adschiri, T.; Arai, K. (2004). **Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water.** *Energy & Fuels*, 18, 327-333.
- Osada, M.; Sato, T.; Watanabe, M.; Shirai, M.; Arai, K. (2006a). **Catalytic gasification of Wood biomass in subcritical and supercritical water.** *Combustion Science Technology*, 178, 537-552.
- Osada, M.; Sato, O.; Arai, K.; Shirai, M. (2006b). **Stability of supported ruthenium catalysts for lignin gasification in supercritical water.** *Energy Fuels*, 20, 2337-2343.
- Oshima, Y. (2001). **Decomposition of hardly decomposable substances by supercritical water oxidation process using solid catalyst and its reaction engineering analysis.** *Chorinkai Saishin Gijutsu*, 5, 44-48.
- Oshima, Y.; Hori, K.; Toda, M.; Chommanad, T.; Koda, S. (1998). **Phenol oxidation kinetics in supercritical water.** *J. Supercritical Fluids*, 13, 241-246.
- Otal, E.; Mantzavinos, D.; Delgado, M. V.; Hellenbrand, R.; Lebrato, J.; Metcalfe, I.S.; Livingston, A.G. (1997). **Integrated wet air oxidation and biological treatment of polyethylene glycol-containing wastewaters.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 147-156.
- Pan, Z.-Y.; Lin, C.-M.; Zhou, H.-Y.; Yang, K. (2003). **Oxidation kinetics of acetic acid in supercritical water.** *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 17 (1), 101-105.
- Perez, M.; Romero, L. I.; Rodriguez-Cano, R.; Sales, D. (2006). **Anaerobic thermophilic colonization of porous support.** *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 20(2), 203-208.
- Perez, M.; Romero, L. I.; Sales, D. (2001). **Kinetics of thermophilic anaerobes in fixed-bed reactors.** *Chemosphere*, 44(5), 1201-1211.
- Perez, M.; Romero, L. I.; Sales, D. (1999). **Anaerobic thermophilic fluidized bed treatment of industrial wastewater: effect of F:M relationship.** *Chemosphere*, 38(14), 3443-3461.

- Phenix, B. (1997). **Hydrothermal oxidation of simple organic compounds**. Tesis Doctoral. Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA.
- Pisharody, S. A. ; Fisher, J. W. ; Abraham, M. A. (1996). **Supercritical water oxidation of solid particulates**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4471- 4478.
- Ploeger, J. M.; Madlinger, A. C.; Tester, J. W. (2006). **Revised Global Kinetic Measurements of Ammonia Oxidation in Supercritical Water**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(20), 6842-6845.
- Ploos Van Amstel, J. A.; Rietema, K. (1973). **Wet air oxidation of sewage sludge**. *Chem. Ing. Tech.*, 45 (20), 1205.
- Portela, J. R. (2000). **Depuración de residuos de taladrinas mediante los procesos de oxidación húmeda y oxidación en agua supercrítica**. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. España.
- Portela, J. R.; López, J.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (1997). **Kinetics of wet air oxidation of phenol**. *The Chemical Engineering Journal*, 67, 115-121.
- Portela, J. R.; López, J.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. J. (2001a) **.Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation**. *Journal of Hazardous Materials*, B88, 95-106.
- Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2001b). **Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes**. *J. Supercritical Fluids*, 21, 135-145.
- Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2001c). **Kinetic comparison between Subcritical and Supercritical Water Oxidation of Phenol**. *Chemical Engineering Journal*, 81(1-3), 287-299.
- Portela, J.R.; Sanchez-Oneto, J.; López, J.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2003). **Hydrothermal oxidation of oily wastes: an alternative to conventional treatment methods**. *Eng. Life Sci.*, 3(2), 85-89.
- Portela, J. R.; Mateos, D.; Mancini, F.; Marraud, C.; Cansell, F. (2007). **Hydrothermal oxidation with multi-injection of oxygen: simulation and experimental data**, *J. of Supercritical Fluids*, 40, 258-262.

- Portela Miguélez, J. R.; Sánchez-Oneto, J.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, E. J. **System and Method for the Hydrothermal Oxidation of Water-Insoluble Organic Residues.** Patent No. 05825261.0-1213-ES2005000661.
- Prasad, C. V. S.; Joshi, J. B. (1987). **The kinetics of wet air oxidation of black liquor.** Indian Chem. Eng., 29, 46-51.
- Pruden, B. B.; Le, H. (1976). **Wet Air oxidation of soluble components in waste water.** Can. J. Chem. Eng., 54, 319.
- Quintana, I. (1992). **Gestión de aceites usados,** Residuos, 7, 47-50.
- Randall, T. L.; Dietrich, M. J.; Canney, P. J. (1985). **Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater.** Environmental. Progress, 4, 171.
- Rice, S. F.; Croiset, E. (2001). **Oxidation of simple alcohols in supercritical water III. Formation of intermediates from ethanol.** Ind. Eng. Chem. Res., 40(1), 86-93.
- Rivas, F. J.; Kolaczowski, S. T.; Beltrán, F. J.; McLurg, D. B. (1998). **Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism.** Chemical Engineering Science, 23 (14), 2575-2586.
- Rodríguez, A.; Ovejero, G.; Romero, M. D.; Díaz, C.; Barreiro, M.; García, J. (2008). **Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers.** J. of Supercritical Fluids, 46, 163-172.
- Rofer, C. K.; Streit, G. E. (1988). **Kinetics and mechanisms of methane oxidation in supercritical water.** Los Álamos National Laboratory Report, LA-11439-MS DOE/HWP-64.
- Rofer, C. K.; Streit, G. E. (1989). **Oxidation of hydrocarbons and oxygenates in supercritical water.** (adoptado de Li y col., 1991). Los Álamos National Laboratory Report, LA-11700-MS DOE/HWP-90.
- Rossignol A. (2001). **Utilisation des fluides supercritiques : dépêche de l' Ambassade de France au Japon. Service pour la Science et la Technologie.** Tokyo: Ambassade de France au Japon, 23 p.
- Saisu, M.; Sato, T.; Watanabe, M.; Adschiri, T.; Arai, K. (2003). **Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures.** Energy & Fuels, 17(4), 922-928.

- Sales, D.; Valcarcel, M. J.; Romero, L. I.; Martínez de la Ossa, E. (1989). **Anaerobic digestion kinetics of wine-distilleries wastewaters**. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 45, 147-162.
- Sanchez-Oneto, J.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez-de-la-Ossa, E. J. (2004) **Wet air oxidation of long-chain carboxylic acids**. *Chemical Engineering Journal*, 100(1-3), 43-50.
- Sánchez-Oneto, J. (2005). **Estudio y modelización de un proceso para la eliminación de los residuos de las industrias de mecanizado mediante oxidación en agua sub- y supercrítica**. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz. España.
- Sánchez-Oneto, J.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. J. (2006). **Kinetics and mechanism of wet air oxidation of butyric acid**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(12), 4117-4122.
- Sánchez-Oneto, J.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2007). **Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes**, *J. of Hazardous Materials*, 144, 639-644.
- Sanchez-Oneto, J.; Mancini, F.; Portela, J. R.; Nebot, E.; Cansell, F.; Martínez de la Ossa, E. J. (2008). **Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewater**. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 361-367.
- Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. (1998). **Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water**. *Journal of Supercritical Fluids*, 13, 261-268.
- Sato, T.; Osada, M.; Watanabe, M.; Shirai, M.; Arai, K. (2003). **Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 4277-4282.
- Savage, P.E. (1999). **Organical chemical reactions in supercritical water**. *Chemical reviews*, 99 (2), 603-621.
- Savage, P.E.; Martino, C.; Brock, E.; Mizan, T. (1998b). **Reaction models for supercritical water oxidation processes**. *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 1371-1374.
- Savage, P.E.; Smith, M.A. (1995). **Kinetic of acetic acid oxidation in supercritical water**. *Env. Sci. Tech.* 29(1), 216.

- Savage, P.E.; Yu, J.; Stylski, N.; Brock, E. (1998a). **Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water.** *J. Supercritical Fluids*, 12, 141-153.
- Savage, P.E. Yu, J. ; Zhang, X. (1999). **Catalytic oxidation in supercritical water.** Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids, chemistry and materials. Abril, Nottingham, U.K., 421-426.
- Savage, P.; Dunn, J.; Yu, J. (2006). **Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water.** *Combustion Science and Technology*, 178(1-3), 443-465.
- Savage, Phillip E. (2009). **A perspective on catalysis in sub- and supercritical water.** *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 407-414.
- Schanzenbacher, J. Taylor, J.D.; Tester, J. W. (2002). **Ethanol oxidation and hydrolysis rates in supercritical water.** *Journal of Supercritical Fluids*, 22(2), 139-147.
- Schmieder, H.; Abeln, J.; Boukis, N.; Dinjus, E.; Kruse, A.; Kluth, M.; Petrich, G.; Sadri, E.; Schacht, M. (2000). **Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes.** *J. of Supercritical Fluids*, 17, 145-153.
- Secretaría General de Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (<http://www.mityc.es/energia>).
- Segond, N.; Matsumura, Y.; Yamamoto, K. (2002). **Determination of ammonia oxidation rate in sub- and supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(24), 6020-6027.
- Serikawa, R. M.; Usui, T.; Nishimura, T.; Sato, H.; Hamada, S.; Sekino, H. (2002). **Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: investigation in a pilot scale continuous reactor.** *Fuel*, 81(9), 1147-1159.
- Shanableh, A. (2005). **Generalized first-order kinetic model for biosolids decomposition and oxidation during hydrothermal treatment.** *Environ. Sci. Technol.*, 39, 355-362.
- Shaw, R. W.; Brill, T. B.; Clifford, A. A.; Echert, C. A.; Frank, E. U. (1991). **Supercritical water. A medium for chemistry.** *Chemical and Engineering News*, 23, 26-39.
- Shende, R.V.; Levec, J. (1999a). **Kinetics of wet oxidation of propionic and 3-hydroxypropionic acids.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2557-2563.

- Shende, R.V.; Levec, J. (1999b). **Wet oxidation kinetics of refractory low molecular mass carboxylic acids.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3830-3837.
- Shende, Rajesh V.; Levec, Janez. (2000). **Subcritical aqueous-phase oxidation kinetics of acrylic, maleic, fumaric, and muconic acids.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 40-47.
- Shende, Rajesh V.; Mahajani, Vijaykumar V. (1994). **Kinetics of wet air oxidation of glyoxalic acid and oxalic acid.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3125-3130.
- Shibaeva, L.V.; Metelitsa, D. I.; Denisov, E. T. (1969). **Oxidation of phenol with molecular oxygen in aqueous solutions.** *Kin. and Car.*, 10 (5), 832.
- Sierra-Alvarez, R.; Lettinga, G. (1990). **The methanogenic toxicity of wood resin constituents.** *Biological Wastes*, 33, 211-226.
- Sierra-Pallares, J.; Parra-Santos, M. T.; Garcia-Serna, J.; Castro, F.; Cocero, M. J. (2009). **Numerical modelling of hydrothermal flames: Micromixing effects over turbulent reaction rates.** *Journal of Supercritical Fluids*, 50(2), 146-154.
- Sinag, A.; Kruse, A.; Rathert, J. (2004). **Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(2), 502-508.
- Sinag, A.; Kruse, A.; Schwarzkopf, V. (2003). **Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 .** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(15), 3516-3521.
- Shin, Y. H.; Shin, N. C.; Veriansyah, B.; Kim, J.; Lee, Y. W. (2009). **Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant.** *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2-3), 1142-1147.
- Shishido, M.; Okubo, K.; Saisu, M. (2001). **Effect of oxygen concentration on supercritical water oxidation of glucose.** *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 27 (6), 806-811.
- Solera, R.; Romero, L. I.; Sales, D. (2002). **The evolution of biomass in a two-phase anaerobic treatment process during start-up.** *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 16, 25-29.

- Soria, J. L. (1998). **Oxidación en agua supercrítica. Diseño y operación a escala piloto.** Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. España.
- Staszak, C. N.; Malinowski, K. C.; Killilea, W. R. (1987). **The pilot-scale demonstration of the MODAR process for the destruction of hazardous organic waste materials.** Environ. Progress, 6 (1), 39.
- Steeper, R. R. ; Rice, S. F. (1993). **Supercritical Water oxidation of hazardous wastes.** 31st Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, AIAA 93-0810, January, Reno, NV.
- Suarez-Ojeda, M. E.; Carrera, J.; Metcalfe, I. S.; Font, J. (2008). **Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates.** Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands), 144(2), 205-212.
- Sullivan, P. A. (2003). **Oxidation kinetic of methylphosphonic acid in supercritical water: experimental measurement and model development.** Tesis Doctoral. Massachusetts Institute of Tecnology, Cambridge, MA, USA.
- Sullivan, P. A.; Tester, J. W. (2004). **Methylphosphonic acid oxidation kinetics in supercritical water.** AIChE J., 50 (3), 673-683.
- Sun, M.; Wu, X.; Zhang, Z.; Han, E.-H. (2008). **Analyses of oxide films grown on Alloy 625 in oxidizing supercritical water.** Journal of Supercritical Fluids 47 (2), 309-317.
- Suttom, P. M. Mishra, P. N. (1996). **The membrane biological reactor for industrial wastewater treatment and bioremediation.** Biotechnology in Industrial Waste Treatment and Bioremediation, 11, 175-191.
- Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J. R. H. (2001). **Review of literature on catalysts for biomass gasification.** Fuel Processing Technology, 73(3), 155-173.
- SuperCritical Fluids International: www.scfi.eu
- Svanstrom, M.; Modell, M.; Tester, J. (2004). **Direct energy recovery from primary and secondary sludges by supercritical water oxidation.** Water Science and Technology, 49(10, Wastewater Sludge as a Resource), 201-208.
- Svensson, P. (1995). **Look, no stack: supercritical water destroys organic wastes.** Chem. Technol. Europe, 2 (1), 16-9.

- Svishchev, I. M.; Plugatyr, A. (2006). **Supercritical water oxidation of o-dichlorobenzene: degradation studies and simulation insights.** *Journal of Supercritical Fluids*, 37, 94-101.
- Takamatsu, T.; Hashimoto, I.; Sioya, S. (1970). **Model identification of wet air oxidation process thermal decomposition.** *Water Research*, 4, 33.
- Tang, W.; Zeng, X.; Zhao, J.; Gu, G.; Li, Y.; Ni, Y. (2003). **The study on the wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics.** *Separation and Purification Technology*, 31, 77-82.
- Tester, J. W.; Holgate, H. R.; Armellini, F. J.; Webley, P. A.; Killilea, W. R.; Hong, G. T.; Barner, H. E. (1993). **Emerging technologies in hazardous waste management III.** ACS Symposium Series, 518, 35-75.
- Thomason, T. B.; Hong, G. T.; Swallow, K. C.; Killilea, W. R. (1990). **The modular supercritical water oxidation process.** *Innovate Hazardous Waste Treatment Technology Series*, Vol. 1: Thermal Processes; Freeman, H.M., ed.; Technomic Publishing Co.; Lancaster, PA, 31-42.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1990). **Phenol oxidation in supercritical water.** *J. Supercritical Fluids*, 3, 240-8.
- Thornton, T. D.; LaDue, D. E. ; Savage, P. E. (1991). **Phenol oxidation in supercritical water : formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds.** *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1507-1510.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992a). **Kinetics of phenol oxidation in supercritical water.** *AIChE Journal*, 32 (3), 321-27.
- Thornton, T. D.; Savage, P. E. (1992b). **Phenol oxidation pathways in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (11), 2451-2456.
- Valenzuela, M. B.; Jones, C. W.; Agrawal, P. K. (2006). **Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass.** *Energy Fuels*, 20, 1744-1752.
- Veriansyah, B.; Park, T-J.; Lim, J-S.; Lee, Y-W. (2005). **Supercritical water oxidation of wastewater from LCD manufacturing process: kinetic and formation of chromium oxide nanoparticles.** *J. of Supercritical Fluids*, 34, 51-61.

- Veriansyah, B.; Kim, J. D.; Lee, Y. W. (2006). **Decomposition kinetics of dimethyl methylphosphate (chemical agent simulant) by supercritical water oxidation.** Journal of Environmental Sciences, 18 (1), 13-16.
- Vielcazals, S.; Mercadier, J.; Marias, F.; Mateos, D.; Bottreau, M.; Cansell, F.; Marraud, C. (2006). **Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds.** AIChE Journal, 52(2), 818-825.
- Vogel, F.; Harf, J. ; Hug, A. ; Rudolf von Rohr, P. (1999). **Promoted oxidation of phenol in aqueous solution using molecular oxygen at mild conditions.** Environmental Progress, 18 (1), 7-13.
- Vogel, F.; Blanchard, J. L. D.; Marrone, P. A.; Rice, S. F.; Webley, P. A.; Peters, W. A.; Smith, K. A.; Tester, J. W. (2005). **Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water.** Journal of Supercritical Fluids, 34 (3), 249-286.
- Vostrikov, A. A.; Dubov, D. Yu.; Psarov, S. A.(2001). **Naphthalene oxidation in supercritical water.** Russian Chemical Bulletin (Translation of Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya), 50(8), 1481-1484.
- Wang, T.; Xiang, B.; Liu, J.; Shen, Z. (2003). **Supercritical water oxidation of sulfide.** Environ. Sci. Technol., 37(9), 1955-1961.
- Watanabe, M.; Inomata, H.; Arai, K. (2002). **Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water.** Biomass and Bioenergy, 22, 405-410.
- Watanabe, M.; Inomata, H.; Osada, M.; Sato, T.; Adschiri, T.; Arai, K. (2003). **Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water.** Fuel, 82, 545-552.
- Weber, M. ; Trepp, C. (1996). **Required Fuel Contents for Sewage Disposal by Means of Supercritical Wet Oxidation (SCWO) in a Pilot Plant Containing a Wall Cooled Hydrothermal Burner (WCHB).** High Pressure Chemical Engineering, 565-574.
- Webley, P. A.; Tester, J. W. (1991). **Fundamental kinetics of methane oxidation in supercritical water.** Energy & Fuels, 5, 411.

- Webley, P. A.; Tester, J. W.; Holgate, R. H. (1991). **Oxidation kinetics in ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530-700 °C at 246 bar.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1745-54.
- Wei, C. H.; Hu, C. S.; Wu, C. F.; Yan, B. (2006). **Supercritical gasification for the treatment of o-cresol wastewater.** *Journal of Environmental Sciences*, 18(4), 644-649.
- Wellig, B.; Weber, M.; Lieball, K.; Prikopsky, K.; Rudolf von Rohr, Ph. (2009). **Hydrothermal methanol diffusion flame as internal heat source in a SCWO reactor.** *Journal of Supercritical Fluids*, 49(1), 59-70.
- Wellig, B.; Lieball, K.; Rudolf von Rohr, Ph. (2005). **Operating characteristics of a transpiring-wall SCWO reactor with a hydrothermal flame as internal heat source.** *Journal of Supercritical Fluids*, 34(1), 35-50.
- Weingartner, H.; Franck, E. U. (2005). **Supercritical water as a solvent.** *Angewandte Chemie, International Edition*, 44(18), 2672-2692.
- Wightman, T. J. (1981). **Studies in supercritical wet air oxidation.** M. S. Thesis, Univ. of California, Berkeley.
- Williams, P.E.L.; Day, D.C.; Hudgins, R.R.; Silveston, P.L. (1973). **Wet air oxidation of low molecular weight organic acids.** *Water Pollution Research in Canada*, 8, 224-237.
- Williams, P. T.; Onwudili, J. (2005). **Composition of Products from the Supercritical Water Gasification of Glucose: A model Biomass Compound.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8739-8749.
- Williams, P. T.; Onwudili, J. (2006). **Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose and biomass waste.** *Energy Fuel*, 20, 1259-1265.
- Willms, R. S.; Reible, D. D.; Wetzel, D. M.; Harrison, D. P. (1987). **Aqueous-phase oxidation: rate enhancement studies.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 606-612.
- Wu, Y. C.; Hao, O. J.; Olmstead, D. G.; Hsieh, K. P.; Scholze, R. J. (1987). **Wet air oxidation of anaerobically digested sludge.** *Journal WPCF*, 59 (1), 39-46.
- Xia, D.; Su, Y.; Qian, J. (1995). **Study on the oxidation mechanism of mixed thiols in light oil sweetening. 1. Kinetics and mechanism of homogeneous catalytic cooxidation of mixed 2-methyl-2-propanethiol and ethanethiol.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2001-2005.

- Xiang, B.; Wang, T.; Shen, Z. (2002). **Study on the reaction pathway and kinetics of ethanol wastewater disposal by supercritical water oxidation.** *Huanjing Kexue Xuebao*, 22 (1), 21-23.
- Xu, X.; Matsumura, Y.; Stenberg, J.; Antal, M. J., Jr. (1996). **Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2522-2530.
- Yan, B.; Wei, C. H.; Hu, C. S.; Xie, C.; Wu, J.Z. (2007). **Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process by supercritical water gasification.** *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1424-1429.
- Yan, Q. H.; Guo, L. J.; Lu, Y. J. (2006). **Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water.** *Energy Conversion and Management*, 47, 1515-1528.
- Yanik, J.; Ebale, S.; Kruse, A.; Saglam, M.; Yüksel, M. (2007). **Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass.** *Fuel*, 86(15), 2410-2415.
- Yanik, J.; Ebale, S.; Kruse, A.; Saglam, M.; Yüksel, M. (2008). **Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (17), 4520-4526.
- Yang, H. H.; Eckert, C. A. (1988). **Homogeneous catalysis in the oxidation of p-chlorophenol in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2009-2014.
- Yao, H.; Wu, S.-F.; Chen, F.-Q.; Ding, J.-W. (2000). **Study on supercritical water oxidation in aromatic organic waste water treatment.** *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, 16(3), 301-304, 308.
- Yoshida, T.; Oshima, Y. (2004). **Partial Oxidative and Catalytic Biomass Gasification in Supercritical Water: A Promising Flow Reactor System.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 4097-4104.
- Yoshida, T.; Matsumura, Y. (2001). Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5469-5674.
- Yu, J.; Savage, P. E. (1999). **Catalytic oxidation of phenol over MnO₂ in supercritical water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3793-3801.

- Yu, D.; Aihara, M.; Antal, M. J., Jr. (1993). **Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water.** *Energy & Fuels*, 7, 514-577.
- Zerva, C.; Peschos, Z.; Pouloupoulos, S.G.; Philippopoulos, C.J. (2003). **Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation.** *J. of Hazardous Materials*, B97, 257-265.
- Zhang, G.; Hua, I. (2003). **Supercritical water oxidation of nitrobenzene.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2), 285-289.
- Zu, X.; Wang, Q.; Jiang, C. (2004). **Toluene oxidation to benzaldehyde in supercritical (subcritical) fluids.** *Huagong Xuebao*, 55 (12), 2001-2007.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición aproximada de los diferentes tipos de taladrina y otros fluidos de mecanizado. (IHOBE, 1999).....	21
Tabla 2. Comparativa entre diferentes alternativas de tratamiento de residuos aceitosos (Método químico y técnicas con membranas adoptado de Benito y col., 1997).....	33
Tabla 3. Resumen de algunos residuos industriales eliminados mediante oxidación húmeda.	43
Tabla 4. Resumen de algunos residuos industriales eliminados mediante el proceso OASC. En ninguno de los casos presentados se utilizaron catalizadores.....	47
Tabla 5. Costes de operación en unidad de tratamiento Aquacritox [®] para 7 m ³ /h de lodos de depuración (15% lodo seco/h y 1 ton seca lodo/h).	54
Tabla 6. Comportamiento de los materiales que han sido motivo de estudio en los últimos años. (Kane, 1999).....	59
Tabla 7. Comparación entre los resultados obtenidos para distintos compuestos en el proceso OASC con y sin catalizador (390°C y 235 bar) (Kranjc y Levec, 1994).	66
Tabla 8. Instalaciones industriales de oxidación supercrítica.	86
Tabla 9. Plantas piloto de oxidación supercrítica. (P≈25 MPa et T≈550°C).....	87
Tabla 10. Mecanismo de reacción comúnmente aceptado para la autooxidación de compuestos orgánicos alifáticos con oxígeno (Vogel y col., 1999).	97
Tabla 11. Resumen de los principales compuestos modelo estudiados por diferentes autores.....	100
Tabla 12. Resumen de los principales compuestos modelos estudiados por diferentes autores....	134
Tabla 13. Resumen de los principales catalizadores empleados en el proceso GASC.	140
Tabla 14. Resumen de los estudios previos realizados en el grupo de investigación y los realizados en el presente trabajo. Estos últimos marcados en negrita.	143
Tabla 15. Espesores de aislamiento térmico de los equipos de la planta piloto OASC.	181
Tabla 16. Método cromatográfico para el análisis de la fase gaseosa.	200
Tabla 17. Datos de los gases patrón empleados.....	201

Tabla 18. Método cromatográfico para el análisis del fenol.....	203
Tabla 19. Tabla de componentes empleados en el diagrama de flujo en Prosim Plus.	210
Tabla 20. Tabla de módulos de control y manipulador de corrientes empleados en el diagrama de flujo en Prosim Plus.	212
Tabla 21. Análisis elemental del fluido de corte empleado para la obtención de taladrinas semisintéticas Biocut 35, expresado como porcentaje en masa.	220
Tabla 22. Porcentajes de elementos sin identificar en el fluido de corte seleccionado.....	221
Tabla 23. Fórmula molecular empírica del fluido de corte seleccionado, sobre una base de cálculo de 100g de compuesto puro.	221
Tabla 24. Análisis elemental de las vinazas en estudio, expresado como porcentaje en masa.	223
Tabla 25. Fórmula molecular empírica de las vinazas, sobre una base de cálculo de 100 g de compuesto puro.....	224
Tabla 26. Temperaturas y datos de operación de las pruebas blanco.....	238
Tabla 27. Rango de condiciones de operación de la planta piloto.....	240
Tabla 28. Resumen de los coeficientes de transferencia de calor obtenidos para las diferentes pruebas blanco y los predichos usando la ecuación (27).	243
Tabla 29. Resumen de los distintos experimentos de oxidación hidrotérmica de fenol llevados a cabo en la planta piloto.....	245
Tabla 30. Composición de la fase gaseosa obtenida experimentalmente en las pruebas de OASC del fenol en planta piloto.	254
Tabla 31. Datos iniciales y resultados de la prueba 1 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 12 g O ₂ /l.....	258
Tabla 32. Datos iniciales y resultados de la prueba 2 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 19 g O ₂ /l.....	259

Tabla 33. Datos iniciales y resultados de la prueba 3 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 29 g O₂/l.....261

Tabla 34. Datos iniciales y resultados de la prueba 4 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 40 g O₂/l.....262

Tabla 35. Condiciones de operación y resultados de la prueba 5 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l.....264

Tabla 36. Datos iniciales y resultados de la prueba 6 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.269

Tabla 37. Datos iniciales y resultados de las prueba 7 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.269

Tabla 38. Datos iniciales y resultados de la prueba 8 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O₂/l en planta piloto.270

Tabla 39. Valores obtenidos de las constantes de velocidad, k (s⁻¹) del ajuste de pseudo-primer orden en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio.....283

Tabla 40. Resultados del ajuste a la ecuación de Arrhenius con un intervalo de confianza del 95% para las pruebas realizadas del proceso OASC para vinazas a escala de laboratorio.....286

Tabla 41. Balances de carbono para tres de las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio. En todos los casos la presión de operación es de 250 bar.292

Tabla 42. Resultados del ensayo de cinética de pseudo-primer orden para los datos de DQO para las taladrinas semisintéticas estudiadas y las vinazas. ^(a)Sánchez-Oneto, (2005) ^(b)Portela, (2000).294

Tabla 43. Parámetros de Arrhenius para la oxidación supercrítica de taladrinas semisintéticas, correspondiente a la cinética de eliminación de DQO.....295

Tabla 44. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de oxidación de vinazas realizadas en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor.298

Tabla 45. Condiciones de operación y resultados obtenidos en la prueba de oxidación de vinazas realizada en planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente de la descomposición del peróxido de hidrógeno.....	301
Tabla 46. Condiciones de operación de las pruebas de GASUB de glucosa. En todas se añade un 4,5% peso de H ₂ O ₂ respecto a la masa de glucosa inicial. El tiempo de reacción es de 120 min. .	304
Tabla 47. Resultados experimentales de las pruebas de GASUB de glucosa.....	306
Tabla 48. Características del lixiviado procedente de la Planta RSU Miramundo (Puerto Real) empleado como alimentación en el estudio del proceso GASUB.....	310
Tabla 49. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con n = 0.....	310
Tabla 50. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con n = 0,15.....	311
Tabla 51. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con un aumento en la concentración inicial de residuo.....	312
Tabla 52. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso de oxidación en condiciones subcríticas de lixiviados.....	313
Tabla 53. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de lixiviados con presencia de catalizador.	314
Tabla 54. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de vinazas con n = 0.	316
Tabla 55. Condiciones de operación y resultados experimentales obtenidos en el proceso GASUB de vinazas con n = 0 y presencia de catalizador (KOH).	316
Tabla 56. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del porcentaje de oxidante.....	320
Tabla 57. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del tiempo de residencia.	323

Tabla 58. Condiciones de operación del proceso GASC de glucosa para el estudio de la influencia del tiempo de residencia.....	326
Tabla 59. Resumen de las condiciones de operación en el estudio del efecto de la adición de oxidante y catalizador en la GASC de vinazas y taladrinas.	328
Tabla 60. Resumen de las condiciones de operación para el estudio de efecto de la temperatura en GASC del Biocut 35. $[\text{KOH}] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$; $P = 250 \text{ bar}$; $\text{DQO}_0 = 12 \text{ g O}_2/\text{l}$ y $n = 0,1$	331
Tabla 61. Resumen de las condiciones de operación para el estudio de la influencia del coeficiente de oxidante en la GASC del Biocut 35 a 250 bar, $\text{DQO}_0 = 12 \text{ g O}_2/\text{l}$, $n = 0,1$ y presencia de catalizador.....	334
Tabla 62. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las prueba 1 de GASC de Biocut 35 realizadas en planta piloto.	339
Tabla 63. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las prueba 2 de GASC de Biocut 35 realizadas en planta piloto.	340
Tabla 64. Condiciones de operación y resultados obtenidos en las pruebas de GASC de vinazas realizadas en planta piloto.....	343

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases del agua.....	12
Figura 2. Diagrama temperatura-presión-densidad para el agua pura (Weingartner y Franck, 2005).	13
Figura 3. Variación de la constante dieléctrica del agua con la temperatura y la densidad (Weingartner y Franck, 2005).....	14
Figura 4. Variación de la constante dieléctrica (ϵ) y el producto iónico del agua (K_w) con la temperatura a 250 bar (Tester y col., 1993).	16
Figura 5. Variación de la viscosidad (μ) con la temperatura a 250 bar.	17
Figura 6. Variación de la capacidad calorífica (C_p) con la temperatura a 250 bar.....	17
Figura 7. Variación de la conductividad térmica (k) con la temperatura a 250 bar.....	18
Figura 8. Diagrama de vertidos de destilerías vnicas (Nebot, 1989).....	36
Figura 9. Esquema general de flujo del proceso OASC (Marrone y Hong, 2009).....	49
Figura 10. Diagrama de fases para el sistema NaCL-agua a 250 bar (Armellini y Tester, 1991).....	63
Figura 11. Esquema del reactor tubular tipo "Modell" y perfil de temperatura.....	70
Figura 12. Esquema del reactor tubular tipo "Chematur" y del perfil de temperatura.	72
Figura 13. Perfil de temperatura teórico para el reactor multi-inyección HOO.....	73
Figura 14. Esquema del reactor tubular vertical coaxial (Li y Gloyna).....	74
Figura 15. Esquema del reactor tubular de pared porosa.	76
Figura 16. Esquema del reactor de tanque tipo Modar.....	80
Figura 17. Esquema del reactor de doble carcasa.....	81
Figura 18. Esquema del reactor de tanque híbrido "Modar - Doble carcasa".....	83

Figura 19. Detalle de la cámara de ignición utilizada en el equipo denominado “quemador hidrotérmico de carcasa refrigerada”, desarrollado en el instituto tecnológico suizo en Zurich (ETH) (Weber y Trepp, 1996).....	85
Figura 20. Vista interior de la planta Hydrosolids®	88
Figura 21. Vista parcial de la planta de Karlskoga.....	90
Figura 22. Vista de la planta de Shinko Pantec.	91
Figura 23. Vista parcial de la instalación del proceso AquaCat.	92
Figura 24. Fotografía de la planta OSTAU	94
Figura 25. Fotografía de la planta PIOS	94
Figura 26. Fuentes de producción de energía en España en 2007. Fuente SGE (Secretaría General de Energía).	114
Figura 27. Consumo de energía en España en 2007. Fuente: SGE.	114
Figura 28. Diferentes fuentes de biomasa y la relación entre ellas.	117
Figura 29. Representación de la descomposición de celulosa en agua supercrítica (Kruse y col., 2003).....	131
Figura 30. Esquema general del equipo para operación en discontinuo.	149
Figura 31. Fotografía general del equipo para operación en discontinuo.....	150
Figura 32. Curvas T-P para 25 y 70 ml de líquido inicial en el reactor y distintas presiones iniciales.	152
Figura 33. Vista general del equipo para operación en continuo.	155
Figura 34. Esquema general del equipo para operación en continuo.	156
Figura 35. Vista general de la planta piloto de oxidación hidrotérmica de la UCA.	163
Figura 36. Diagrama de flujo general de la planta piloto de oxidación hidrotérmica de la UCA..	164
Figura 37. Fotografía de los tanques de alimentación de la primera línea.	168
Figura 38. Fotografía de la bomba de alta presión situada en la primera línea de alimentación. ..	169
Figura 39. Fotografía de la bomba de alta presión situada en la segunda línea de alimentación...	170
Figura 40. Fotografía del compresor de aire	171

Figura 41. Fotografía de las botellas de almacenamiento de aire a presión.....	173
Figura 42. Fotografía de los tramos de reactor aislados.	174
Figura 43. Fotografía de los intercambiadores de calor de tubos concéntricos para el precalentamiento de las corrientes de alimentación líquida y de aire.	176
Figura 44. Detalle de las tuberías de unión de los intercambiadores de calor de tubos concéntricos construidos para precalentar la alimentación líquida y gaseosa.	176
Figura 45. Fotografía de una de las resistencias bobinadas alrededor de una tubería de ¼”	178
Figura 46. Fotografía del enfriador multietapa.	179
Figura 47. Fotografía del separador gas-líquido.	180
Figura 48. Detalle del aislamiento térmico.	181
Figura 49. Analizador de gases.	182
Figura 50. Fotografía del caudalímetro de líquidos.	184
Figura 51. Fotografía del caudalímetro másico de aire.....	185
Figura 52. Fotografía de la electroválvula reguladora de presión.	186
Figura 53. Fotografía de la electroválvula reguladora del caudal de aire.	188
Figura 54. Pantalla SCADA de control y adquisición de datos.	191
Figura 55. Recta de estandarización para la DQO por el método espectrofotométrico.....	199
Figura 56. Cromatograma de gases típico en una prueba de gasificación.....	201
Figura 57. Recta de calibrado para la determinación de fenol por cromatografía gaseosa.....	204
Figura 58. Pantalla principal del software Prosim Plus.....	209
Figura 59. Pantalla de Prosim Plus para estudiar un reactor tubular.....	210
Figura 60. Pantallas empleadas para la definición de las diferentes corrientes presentes en el proceso en estudio.	211
Figura 61. Diagrama de flujo para el estudio de un reactor tubular empleando los módulos de control y de manipulación de corrientes.	212

Figura 62. Pantalla del Prosim Plus en la que se definen los parámetros de geometría del reactor.	213
Figura 63. Análisis de las vinazas mediante Análisis SEM con EDX.....	224
Figura 64. Esquema general del control de procesos.	226
Figura 65. Comparación del comportamiento del sistema sin controlador y con distintos controladores frente a la referencia.	227
Figura 66. Pantalla general del SCADA de la planta piloto OASC.....	229
Figura 67. Subpantalla de control PID de la presión del sistema, sobre la pantalla general del SCADA.....	231
Figura 68. Subpantalla de control PID del caudal de aire, sobre la pantalla general del SCADA.	232
Figura 69. Subpantalla de control PID de la resistencia de 1250W, sobre la pantalla general del SCADA.....	232
Figura 70. Subpantalla de control PID de la resistencia de 6000W, sobre la pantalla general del SCADA.....	233
Figura 71. Subpantalla de control PID de las resistencias situadas en la segunda línea de alimentación, sobre la pantalla general del SCADA.	233
Figura 72. Subpantalla de control PID del caudal de agua de refrigeración, sobre la pantalla general del SCADA.....	234
Figura 73. Pantalla de visualización de las curvas de tendencia de la temperatura registrada en los termopares situados a lo largo del reactor en un intervalo de tiempo determinado.....	235
Figura 74. Pantalla de visualización de las temperaturas registradas en el precalentador, reactor e intercambiadores de calor a tiempo real.	236
Figura 75. Comparación del perfil de temperatura de la prueba Blanco 10 frente al comportamiento adiabático.....	239
Figura 76. Perfiles de temperatura de las pruebas blanco.	239

Figura 77. Superficie de respuesta estimada en la regresión múltiple de los coeficientes de transferencia de calor experimentales en función de la temperatura promedio y caudal de cada prueba.241

Figura 78. Perfiles de temperatura experimentales y simulados para diferentes blancos.....244

Figura 79. Perfiles de temperatura a lo largo del reactor obtenidos en las pruebas de oxidación hidrotérmica de fenol en la planta piloto.....246

Figura 80. Diagrama de flujo construido en el programa de simulación PROSIM PLUS para representar el proceso de OASC en la planta piloto.....248

Figura 81. Efecto de la variación de E_a dentro del rango de confianza para la OASC de fenol a 374°C de temperatura promedio, 250 bar y una concentración inicial de 12 g fenol/l.....251

Figura 82. Comparación entre las temperaturas experimentales (●) y los perfiles de temperatura predichos mediante la simulación (curvas) del proceso OASC del fenol.253

Figura 83. Evolución de los distintos componentes del esquema de reacción del proceso OASC del fenol obtenida mediante la simulación.254

Figura 84. Perfiles de temperatura experimental y simulado frente a un comportamiento adiabático para el proceso OASC de fenol a 374°C de temperatura promedio, 250 bar, 12 g fenol/l, caudal total 13,7 kg/h y coeficiente de exceso $n = 3$255

Figura 85. Perfiles de temperatura experimental y suponiendo comportamiento adiabático de la prueba 1 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 12 g O_2 /l junto al perfil del blanco correspondiente.258

Figura 86. Perfil de temperatura experimental de la prueba 2 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 19 g O_2 /l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.260

Figura 87. Perfil de temperatura experimental de la prueba 3 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 29 g O_2 /l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.261

Figura 88. Perfil de temperatura experimental de la prueba 4 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 40 g O ₂ /l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.....	263
Figura 89. Perfil de temperatura experimental de la prueba 5 de OASC de Biocut 35 con una concentración inicial de 51 g O ₂ /l, perfil suponiendo comportamiento adiabático y perfil del blanco correspondiente.....	264
Figura 90. Efecto de la concentración del residuo (Biocut 35) sobre el perfil de temperatura en las pruebas de OASC realizadas en planta piloto (Pruebas 1-5).....	265
Figura 91. Efecto de la concentración del residuo sobre el porcentaje de eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC del Biocut 35 (Pruebas 1-5).	267
Figura 92. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante (n) sobre el perfil de temperatura de OASC de Biocut 35 con caudales de alimentación líquida de 10 y 17 kg/h (Pruebas 5-8).	270
Figura 93. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 con un caudal de alimentación líquida de 10 kg/h (Pruebas 5 y 6).....	272
Figura 94. Efecto del coeficiente de exceso de oxidante sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 con un caudal de alimentación líquida de 17 kg/h (Pruebas 7 y 8).....	272
Figura 95. Efecto del caudal de residuo sobre el perfil de temperaturas en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo coeficiente de exceso.	274
Figura 96. Efecto del caudal de residuo sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo coeficiente de exceso.....	274
Figura 97. Efecto del caudal de residuo sobre el perfil de temperaturas en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo caudal de aire.....	275
Figura 98. Efecto del caudal de residuo sobre la eliminación de DQO y el tiempo de residencia en el proceso OASC de Biocut 35 manteniendo el mismo caudal de aire.....	275

Figura 99. Optimización del perfil de temperatura y fracciones molares para un experimento con un caudal de alimentación líquida de 10 l/h, 80 g fenol/l, $n = 1,2$ y 250 bar. 278

Figura 100. Optimización del perfil de temperatura y fracciones molares para un experimento con 400 °C de temperatura inicial en el reactor, un caudal de alimentación líquida de 10 l/h, 80 g fenol/l, $n = 1,2$ y 250 bar..... 278

Figura 101. Porcentaje de eliminación de la DQO en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio con exceso de oxidante, $n \approx 2$. La presión se ha mantenido fija en 250 bar. 281

Figura 102. Ajuste de los datos de eliminación de DQO a cinética de pseudo-primer orden en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio. 283

Figura 103. Representación de Arrhenius para los coeficientes de velocidad, k (s^{-1}), obtenidos frente a $1/T$ (con T en K) para cada una de las temperaturas en las pruebas de oxidación de vinazas a escala de laboratorio..... 285

Figura 104. Adecuación del modelo a las pruebas realizadas para condiciones de exceso de oxidante, $n \approx 2$ para OASC de vinazas a escala de laboratorio..... 287

Figura 105. Conversión que predice el modelo cinético frente a conversión experimental para las pruebas de oxidación hidrotérmica de vinazas con $n \approx 2$ a escala de laboratorio. 288

Figura 106. Comparación de los distintos productos gaseosos obtenidos mediante la oxidación de las vinazas a distintas temperaturas. Entre paréntesis aparecen recogidos los tiempos de residencia de cada prueba..... 290

Figura 107. Comparación del proceso OASC de dos taladrinas semisintéticas y las vinazas. En todos los casos la presión es de 250 bar. 296

Figura 108. Perfil de temperatura de la prueba 1 de OASC de vinazas a escala de planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente del aire del compresor. 299

Figura 109. Perfil de temperatura de la prueba 4 de OASC de vinazas a escala de planta piloto empleando como oxidante el oxígeno procedente de la descomposición del peróxido de hidrógeno. 301

Figura 110. Efecto de la cantidad de glucosa en la eficacia de gasificación de Carbono y en la producción de gases (mol gas/dq _o (kgO ₂) en condiciones subcríticas a 330°C.	308
Figura 111. Efecto de la cantidad de glucosa en la producción de H ₂ (mg) en condiciones subcríticas a 330°C.	308
Figura 112. Efecto de la cantidad de glucosa en la eficacia de gasificación de Carbono y en la producción de gases (mg gas) en condiciones subcríticas a 330°C.	308
Figura 113. DQO final normalizada y eficacia de producción de los distintos gases obtenidos en las pruebas de gasificación de glucosa a 450°C. Se presentan los intervalos de confianza del 95%.....	319
Figura 114. Porcentaje de eliminación de DQO en las pruebas de GASC de glucosa a 450°C, 250 bar y [glucosa] _o =0,06M.....	321
Figura 115. Porcentaje de gases formados en función del porcentaje de oxígeno estequiométrico en las pruebas a 450°C, 250 bar y [glucosa] _o =0,06M.....	322
Figura 116. Efecto del tiempo de residencia en la producción de gases en el proceso GASC de glucosa (n = 0).	324
Figura 117. Influencia de la temperatura en el proceso GASC de la glucosa.....	326
Figura 118. Resultados experimentales de eliminación de DQO en la GASC de residuos reales a diferentes condiciones de operación. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 450°C, 250 bar, y una concentración inicial del residuo en torno a 12 g O ₂ /l.....	329
Figura 119. Composición de la fase gaseosa obtenida en cada uno de los experimentos llevados a cabo en la GASC de residuos reales. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 450°C, 250 bar, y una concentración inicial del residuo en torno a 12 g O ₂ /l.....	330
Figura 120. Efecto de la temperatura en la eficacia de producción de gases y eliminación de DQO en el proceso GASC del Biocut 35 a 250 bar, DQO _o =12 g O ₂ /l, n= 0,1 y presencia de catalizador ([KOH] = 4 x 10 ⁻³ M).	333
Figura 121. Efecto del coeficiente de oxidante para el proceso GASC del Biocut 35 a 250 bar, 500 y 550°C.....	335

Figura 122. Primera fracción obtenida de los residuos de vinazas a la salida de los precalentadores eléctricos en el atasco del sistema. 337

Figura 123. Segunda fracción obtenida de los residuos de vinazas a la salida de los precalentadores eléctricos en el atasco del sistema. 337

Figura 124. Perfiles de temperatura de las pruebas de GASC de Biocut 35 en planta piloto. ... 341

Figura 125. Perfiles de temperatura de las pruebas de GASC de vinazas en planta piloto..... 346

ACRÓNIMOS

UCA: Universidad de Cádiz

SCCYT: Servicio Central de Ciencia y Tecnología

CAIV: Centro Andaluz de Investigaciones Vitivinícolas

SCADA: Sistema de Control y Supervisión de Datos

PID: Acción de control Proporcional, Integral y Derivada

FID: Detector de Ionización a la Llama

TCD: Detector de Conductividad Térmica

ICMCB: Instituto de Química de la Materia Condensada de Burdeos (Francia)

COT: Carbono Orgánico Total

DQO: Demanda Química de Oxígeno

GASUB: Gasificación en agua subcrítica

GASC: Gasificación en agua supercrítica

OASC: Oxidación en agua supercrítica

OASUB: Oxidación en agua subcrítica

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido

EDX: Microanálisis de Rayos X

PCS: Poder Calorífico Superior

RSU: Residuos Sólidos Urbanos

NOMENCLATURA

- a, b, c = Órdenes de reacción
- A, B = Reactivos genéricos
- A = Factor de Frecuencia ($L^{a+b+c-1} \text{mol}^{1-a-b-c} \text{s}^{-1}$) o factor preexponencial
- ΔH_g = Calor global de reacción (kJ /mol) (salvo indicación expresa en otras unidades)
- C_A, C_B = Concentración de los reactivos A y B (mol /l)
- COT = Carbono orgánico total en la fase líquida (mgC/l)
- COD = Carbono orgánico disuelto en la fase líquida (mgC/l)
- C_p = Calor específico (J/kg·K)
- DQO = Demanda química de oxígeno (mg O_2 /l)
- DQO_m = Demanda química de oxígeno másica (mg O_2 / mg compuesto)
- dqo = DQO (kg O_2 /l) · V (l)
- E_a = Energía de Activación (J/ mol)
- k ó k' = Coeficiente cinético de velocidad ($L^{a+b+c-1} \text{mol}^{1-a-b-c} \text{s}^{-1}$)
- k_1, k_2, k_3 = Coeficientes cinéticos de velocidad de las reacciones 1, 2, 3, respectivamente.
- M = Molar
- n = Coeficiente de oxidante
- P = Presión (bar)
- r = Velocidad de reacción (mol /l·s)
- r^2 = Coeficiente de correlación
- R = Constante de los gases (8,314 J/ mol·K)
- t = Tiempo reacción (min) (salvo indicación expresa en segundos)
- T = Temperatura (K) (salvo indicación expresa en °C)
- τ = Tiempo de residencia (s)
- X = Conversión fraccional


- [A] = Concentración de A (mg/l) (salvo indicación expresa en otras unidades)
- L = Coeficiente global de transmisión de calor ($W/m^2 \cdot K$)
- Re = Numero de Reynolds
- ϵ = Constante Dieléctrica
- μ = Viscosidad
- ρ = Densidad
- K = Conductividad Térmica

Subíndices


- 0 indica valores iniciales
- f indica valores finales

ANEXOS

ANEXO I: NOTA TÉCNICA DEL BIOCUT 35 DELPHI

BIOCUT 35 DELPHI	
	
<u>FLUIDO DE CORTE BIOESTABLE SEMISINTETICO</u>	
<u>DESCRIPCION</u>	
Es un concentrado lubricante-refrigerante emulsionable en agua muy bioestable, basado en una compensada combinación de materias primas.	
<i>EXENTO de : AMINAS, CLORO, PCB, NITRITOS, ACIDO PTBB, BORO.</i>	
Está constituido por aceite mineral y componentes especiales para absorber las elevadas presiones entre herramienta y pieza.	
Tienen muy buenas propiedades lubricantes.	
<u>CARACTERISTICAS FISICO-QUIMICAS</u>	
<u>Producto Concentrado</u>	
<u>ENSAYO</u>	<u>VALOR TIPICO</u>
Color	Ambar oscuro
Solubilidad en agua	Emulsionable
Estabilidad	Buena
<u>Emulsión en agua (4% en agua de 25° HF)</u>	
Aspecto	Lechoso
pH	9,5
Corrosión papel, IP-287	1
<u>APLICACIONES</u>	
Las emulsiones de BIOCUT 35 DELPHI están especialmente estudiadas para el mecanizado general de acero y aleaciones de aluminio.	
Puede emplearse con excelentes resultados en operaciones de mecanizado exigentes.	

ANEXO I (continuación): NOTA TÉCNICA DEL BIOCUT 35 DELPHI



BIOCUT 35 DELPHI ofrece las siguientes ventajas:

- Gran duración de las emulsiones en servicio.
- Bajo nivel de espuma.
- Mínimo consumo.

Se recomienda utilizar el producto entre 5 y 10%, en función de la dificultad de la operación y del material a mecanizar.

MODO DE EMPLEO

Las emulsiones de BIOCUT 35 DELPHI deben prepararse siempre vertiendo el producto sobre el agua, con fuerte agitación en el momento de la mezcla.

Las prestaciones de BIOCUT 35 DELPHI pueden verse afectadas por la calidad del agua empleada en la preparación de la emulsión. Se recomienda utilizar un agua con las siguientes características:

Dureza total	10-30°HF
Cloruros (Cl ⁻)	< 50 ppm
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	< 50 ppm

ALMACENAMIENTO

Como medida de precaución se recomienda almacenar los envases bajo cubierto, para evitar accidentales contaminaciones con agua de lluvia que desajustaran el producto y no pudiera ofrecer las prestaciones para las que ha sido fabricado.


Mantener la temperatura de almacenamiento entre 5 y 35°C.

SUMINISTRO

BIOCUT 35 DELPHI se suministra en bidones metálicos de 50 y 200 litros.

Fecha revisión: 11/00-M.D.

Las informaciones contenidas en esta Noticia Técnica son en lo que respecta a nuestros conocimientos correctas, pero las recomendaciones y sugerimientos dados son sin garantía alguna, puesto que las condiciones de utilización no caen bajo nuestro control.



HOUGHTON

HOUGHTON IBERICA S.A. Sociedad Unipersonal
Pol. Ind. Can Salvatella - Avda. Arraona, 73-79 - 08210 Barberà del Valles BARCELONA
Tel. 93-718.83.00 - Fax. 93-718.93.00 - E-mail: houghton@intercom.es
Delegación Madrid: Avda. Virgen de Montserrat s/n. - San Fernando de Henares - 28830 MADRID
Tel. 91-671.14.43 - Fax. 91-673.92.60

ANEXO II: HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL BIOCUT 35 DELPHI

HOUGHTON IBÉRICA S.A.					
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS			Página 1 de 5 Fecha: 02-03-98 Revisión: 01 R.D. 1078/1993 ... 91/155/EEC		
NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOCUT 35 DELPHI					
1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA/PREPARADO Y DE LA EMPRESA					
1.1 Nombre del Producto: BIOCUT 35 DELPHI					
1.2 Aplicación : Concentrado lubricante-refrigerante emulsionable en agua, exento de boro y aminas para mecanizado de acero y fundición.					
1.3 Empresa : HOUGHTON IBÉRICA S.A. "CAN SALVATELLA-TORRE MATEU" Avda. Arraona, 73-79 08210 Barberá del Vallés (BARCELONA) Tel (93) 718.85.00-Fax (93) 718.93.00					
1.4 Teléfonos de emergencia : HOUGHTON IBÉRICA : (93) 718.85.00					
2. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN DE LOS COMPONENTES					
2.1 Composición química: Aceite mineral, tensoactivos aniónicos y no iónicos, ésteres sintéticos, estabilizadores y agua.					
2.2 Componentes peligrosos:					
CAS N°	NOMBRE	%	Símbolo	Frasas R	Frasas S
2634-33-5	Benzisotiazolona	0.2-0.4	Xn	22/34/43	23-26-36/37/39-45-51
5625-90-1	N,N'-metilenbismorfolina	2.5	Xn	22-36/38	26-36
3. IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS					
3.1 Designación de Peligrosidad: Ninguna					
3.2 Información de peligros particulares para el hombre y el medio ambiente: Ninguno.					

**ANEXO II (continuación): HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL
BIOCUT 35 DELPHI**

HOUGHTON IBÉRICA S.A.	
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS	Página 2 de 5 Fecha: 02-03-98 Revisión: 01 R.D. 1078/1993 ... 91/155/EEC
NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOCUT 35 DELPHI	
4. PRIMEROS AUXILIOS	
4.1 Contacto con la piel:	Lavar con agua y jabón neutro. Sacar la ropa contaminada y lavarla antes de reutilizarla.
4.2 Contacto con los ojos:	Lavar con agua abundante durante 15 minutos y con los párpados abiertos. Visitar al oculista si produce molestias posteriores.
4.3 Inhalación:	Llevar a lugar aireado. Llamar al médico en caso de paro respiratorio y aplicar respiración artificial
4.4 Ingestión :	No provocar vómitos . Obtener atención médica inmediata mostrando esta hoja en caso que sea necesario.
5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS	
5.1 Medios de Extinción adecuados:	Niebla de agua, espuma, CO ₂ , polvo.
5.2 Medios de Extinción no adecuados:	Agua.
5.3 Riesgos de Exposición:	
5.4 Equipo de Protección para el Personal de Lucha contra el fuego:	Vestir equipo completo para productos químicos y llevar aparato de respiración autónoma.
6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL	
6.1 Precauciones de Seguridad Individuales:	Evitar contacto con la piel, los ojos y los vestidos.
6.2 Medidas de Protección Medio Ambiental:	Prevenir la contaminación de suelo ,aguas y desagües.
6.3 Metodos de Limpieza y Recogida:	Recoger las grandes cantidades. Para pequeñas cantidades y restos, utilizar agentes absorbentes del aceite. Limpiar con agua y detergente.
7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO	
7.1 Manipulación (Información de Seguridad en la Manipulación):	Evitar salpicaduras. No dejar los envases abiertos. Asegurar una buena ventilación y aireación del local. No comer, beber, ni fumar en el lugar de trabajo.
7.2 Almacenamiento (Información de Seguridad en las condiciones de almacenaje):	Mantener alejado de alimentos y bebidas . Almacenar en el recipiente original cerrado de forma segura entre +5°C y 40°C durante 6 meses.

ANEXO II (continuación): HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL BIOCUT 35 DELPHI

HOUGHTON IBÉRICA S.A.	
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS	Página 3 de 5 Fecha: 02-03-98 Revisión: 01 R.D. 1078/1993 ... 91/155/EEC
NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOCUT 35 DELPHI	
10 ³ -2 x 10 ⁻⁴ 1.0	
8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN Y PROTECCIÓN PERSONAL	
8.1 Medidas técnicas de protección: Evitar la posible formación de nieblas. Procurar la adecuada ventilación.	
8.2 Control límite de Exposición: No.	
8.3 Protección Personal:	
- Respiratoria: En caso de insuficiente respiración, llevar equipo respiratorio adecuado.	
- Manos: Usar guantes apropiados.	
- Ojos: Llevar gafas apropiadas y protección facial.	
- Piel: Usar equipo integral y zapatos cerrados.	
8.4 Medidas Generales de Protección e Higiene: Las estipuladas en la empresa para productos químicos.	
9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	
Aspecto : Líquido	Punto Fusión : N.A. °C
Color : Ambar	Punto ebullición : >100 °C (Espuma)
Olor : Propio	Punto Inflamación : N.A. °C
Densidad a 20°C : 1.0±0.02 g/cm ³	Autoinflamabilidad: --- °C
Viscosidad a 40°C: 43±10 cSt.	Presión de Vapor :
Solubilidad H ₂ O : Emulsionable	Coefficiente de Reparto:
Solubilidad Aceite: No g/l	Peligro Explosión:
pH Concentrado : ---	Contenido Solventes:
pH al 4% : 9.0-9.7	
10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD	
10.1 Descomposición Térmica: No aplicable.	
10.2 Condiciones a evitar: Almacenamiento prolongado por encima de 60°C.	
10.3 Materiales a evitar: Ácidos, bases y agentes oxidante fuertes.	
10.4 Reacciones peligrosas: Ninguna conocida en condiciones normales de utilización.	
10.5 Productos de descomposición peligrosos: Ninguno conocido en condiciones normales de utilización.	

ANEXO II (continuación): HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL BIOCUT 35 DELPHI

HOUGHTON IBÉRICA S.A.	
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS	Página 4 de 5 Fecha: 02-03-98 Revisión: 01 R.D. 1078/1993 ... 91/155/EEC
NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOCUT 35 DELPHI	
11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	
11.1 Inhalación:	En cantidades apreciables irritan los ojos y conductos respiratorios y puede producir dolor de cabeza.
11.2 Contacto con la piel:	Contacto prolongado puede producir dermatosis.
11.3 Contacto con los ojos:	Posible efecto irritante.
11.4 Ingestión:	La ingestión accidental del producto puede provocar náuseas, diarrea o irritación del aparato digestivo.
11.5 Sobreexposición:	Anteriormente indicados.
12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA	
12.1 Información sobre eliminación (Persistencia y biodegradabilidad): Por su composición, este producto es de biodegradabilidad lenta.	
12.2 Toxicidad:	No ensayado
12.3 Efectos en el tratamiento de las aguas residuales: Este producto no es separable del agua, por lo que su tratamiento es físico-químico y biológico.	
12.4 Notas Generales:	Prevenir la contaminación del suelo, aguas o desagües.
13. CONSIDERACIONES SOBRE SU ELIMINACIÓN	
Incineración o depositar de acuerdo con las reglamentaciones locales. Para los embalajes contaminados, deberán adoptarse las mismas medidas que para el producto. Los embalajes no contaminados se tratarán como los residuos domésticos, o como material reciclable.	
14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE	
Punto de destello: No aplicable	CL UN NO
Transporte terrestre (Clase ADR/RID-GGVS/E)	
Transporte marítimo (Clase IMDG)	
Transporte aéreo (Clase ICAO/IATA)	
Información adicional:	

**ANEXO II (continuación): HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DEL
BIOCUT 35 DELPHI**

HOUGHTON IBÉRICA S.A.	
HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD DE PRODUCTOS	Página 5 de 5 Fecha: 02-03-98 Revisión: 01 R.D. 1078/1993 ... 91/155/EEC
NOMBRE DEL PRODUCTO: BIOCUT 35 DELPHI	
15. INFORMACION REGLAMENTARIA	
Símbolo CEE: Ninguno	
Contenido: -----	
Frasas R/S:	
R22	Nocivo por ingestión.
R36/38	Irrita los ojos y la piel.
S26	En caso de contacto con los ojos, lávelos con agua inmediatamente.
S/36/37/39	Usar guantes adecuados, y protección de los ojos y la cara.
S45	En caso de accidente acuda al médico inmediatamente.
S51	Usar únicamente en lugares bien ventilados.
16. OTRAS INFORMACIONES	
La información contenida en esta Hoja de Seguridad e Higiene esta basada en nuestros conocimientos e intenta describir nuestros productos desde el punto de vista de los requisitos de Seguridad, por lo tanto no ha de ser interpretado como una garantía de propiedades específicas, ni establecerse como una relación contractual legalmente válida.	
Departamento encargado de la realización de esta Hoja: Dpto. Calidad	

ANEXO III: ARTÍCULO PUBLICADO EN LA REVISTA THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS

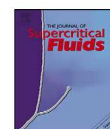
J. of Supercritical Fluids 46 (2008) 329–334



Contents lists available at ScienceDirect

The Journal of Supercritical Fluids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/supflu



Supercritical water gasification of industrial organic wastes

M.B. García Jarana*, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela,
E. Nebot Sanz, E.J. Martínez de la Ossa

Department of Chemical Engineering, Food Technology and Environmental Technologies, Faculty of Sciences,
University of Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 October 2007

Received in revised form 19 February 2008

Accepted 1 March 2008

Keywords:

Supercritical water gasification

Hydrothermal gasification

Cutting oil wastes

Cutting fluids

Vinasses

ABSTRACT

Supercritical Water Gasification (SCWG), in which supercritical water is not only a solvent for organic materials but also a reactant, is one of the applications for producing fuel from organic resources. In this way, besides the destruction of wastewaters, it is aimed to harness their energy potential by burning the gas effluent generated in the process, which contains a high level of heating power due to its high content in hydrogen and light hydrocarbons.

In the work described here, SCWG has been tested on a laboratory scale continuous-flow system with two different industrial wastewaters that contain a high concentration of organics, with both wastes having a high energy potential: *cutting oil wastes*, oleaginous wastewater from metalworking industries, and *vinasses*, alcohol distillery wastewater. Reports on SCWG processes on these types of wastewaters have not previously been published in the literature. The influence of the temperature, amount of oxidant and catalyst addition on the yield and composition of the gas phase generated were studied. Experiments were carried out in the temperature range 450–550 °C, the amount of oxidant ranged from the absence of oxygen (oxygen coefficient, $n=0$) to 20% of stoichiometric oxygen ($n=0.2$), and 250 bar of pressure in all cases. A maximum of 0.19 mol H₂ per initial COD_m (COD_m is given as mol O₂ consumed for total oxidation) was obtained in the gas phase under the best conditions.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrothermal processes have attracted worldwide attention because of the fascinating characteristics of water as a reaction medium at elevated temperatures and pressures [1]. Hydrothermal processes have shown great potential and effectiveness for the treatment of industrial wastewaters with high organic concentrations. Among the hydrothermal processes it is possible to highlight Supercritical Water Gasification (SCWG), a process that occurs in the partial or total absence of dissolved oxygen. In this work, SCWG has been applied to different industrial wastewaters that contain a high concentration of organics and have a high energy potential. In this way, besides the purification of industrial wastewaters, it is sought to harness their energy potential by burning the gas effluent generated in the hydrothermal gasification—a gas that should have great heating power due to its high content in hydrogen and light hydrocarbons.

Hydrogen is an obvious alternative to hydrocarbon fuels. This gas has many potential uses, it is safe to manufacture and it is environmentally friendly. Hydrogen is expected to play a key role in

the world's energy future by replacing fossil fuels and, as such, it is gaining increasing attention as an encouraging future energy source [2].

In SCWG the water contained in wastewaters is used as a solvent as well as a reactant, meaning that a drying procedure is not required. Amin et al. [3] studied the SCWG of glucose and the composition of the gas phase produced consisted mainly of carbon dioxide, hydrogen and carbon monoxide, along with small amounts of methane and gases with C₂ (two carbons). Gasification of glucose in supercritical water can be considered as a good model for the gasification of more complex wastewaters in supercritical water. However, recent studies [4] have suggested that glucose with salt seems to be a much better model system for salts containing biomass. Yu et al. [5] found that glucose at low concentrations (0.1 M) can be completely gasified in supercritical water at 600 °C and 34.5 MPa. The major products were hydrogen and carbon dioxide and char or tar products were not detected.

More recently, Williams and Onwudili [6] studied glucose as biomass model compound, under sub-critical and supercritical water, giving the composition of obtained products in SCW experiments. The results showed that an increase in the concentration of the oxidant, hydrogen peroxide, decreases the amounts of char, oil, and water-soluble products obtained. The yield and product

* Corresponding author. Tel.: +34 956 016458; fax: +34 956 016411.
E-mail address: belen.garcia@uca.es (M.B. García Jarana).

composition at the sub-critical water temperatures did not significantly change as the temperature (and pressure) increased into the supercritical water region. At 330 °C the conversion of the glucose hydrogen to hydrogen gas was 19% conversion with a 4.5 wt% hydrogen peroxide. At 380 °C the hydrogen yield increase to 34% conversion. A reaction mechanism was proposed to describe a possible reaction route for the formation of characteristic compounds found in the oils. More specific details regarding the evaluation of SCWG technology of biomass can be found in two recent review papers [7,8].

In the case of real wastewaters [9], not all of the organic molecules are transformed into hydrogen or carbon dioxide. As a result, tars and chars can be formed during the supercritical water gasification. As a result of sedimentation, these chars and tars usually plug reactors after several hours of running. Moreover, they limit the amount of hydrogen formed. Chars come from non-converted organics, while tars are unwanted reaction products, usually formed by pyrolysis of organic molecules. The amounts of these materials can be effectively reduced by the use of a catalyst in the SCWG process to obtain high conversion yields. For example, Schmieder et al. [10] showed that the addition of KOH increases the production of H₂.

Matsumura et al. [11] concentrated on the use of activated carbons as catalysts in supercritical water. Their experiments showed that extraordinary yields of gas with a high content of hydrogen were obtained in the carbon-catalyzed gasification of real wastes such as wood sawdust or potato starch, while the amount of residual chars and tars was significantly decreased.

Watanabe et al. [12] studied catalytic effects of NaOH and ZrO₂ in the partial oxidative gasification of *n*-hexadecane and lignin in supercritical water (40 MPa, 400 °C). They showed that the yield of H₂ from *n*-C16 and lignin with zirconia was twice the obtained without catalyst under the same conditions for both compounds with and without O₂. The H₂ yield with NaOH was almost 4 times higher than that without catalyst (with and without O₂). Thus, a base catalyst has a positive effect to produce gaseous product such as H₂.

The addition of alkali salts increases the reaction rate and suppresses the formation of soot and tar. According to the literature [2] this effect could decrease the CO yield and increase the CO₂ yield in the gasification. Schmieder et al. [10] found that the best effect obtained on comparing alkali salts in their screening experiments was achieved by the addition of potassium. They showed that at 600 °C and 250 bar all compounds are completely gasified by the addition of KOH or K₂CO₃, with an H₂-rich gas formed that contains CO₂ as the main carbon compound. In a similar way, we studied the effect of the addition of alkali to the feedstock solution.

Sinag et al. [13] summarized the catalytic mechanism of K₂CO₃ for biomass gasification in SCW. In that mechanism it could be observed that KOH plays a very important role in the production of hydrogen. In the paper of Kritzer [14], both carbonate (CO₃²⁻) and hydroxide (OH⁻) are present as low-soluble salts in the medium on reaction. In this way, it seems that both alkali salts can lead to similar results.

At present there are very few reports in the literature on the SCWG of real wastes. Schmieder et al. [10] carried out experiments in two tubular flow reactors and in two batch autoclaves with carbohydrates, aromatic compounds, glycine as a model compound for proteins and with real biomass (straw, wood and sewage sludge). The results obtained are reported for different residence times, temperatures and pressures.

Yoshida et al. [15] studied mixtures of hardwood and grass lignin, which were gasified with a nickel catalyst in supercritical water at 400 °C and 250 bar. The gasification ratios were lower than

expected from their components, which indicated that even in real biomass, the interaction between each component occurred.

Antal and co-workers [16] investigated the coke-catalyzed gasification at temperature range of 600–650 °C, 280 or 345 bar of pressure and reaction times of ~30 s in a tubular flow reactor of model substances, biomass (aquatic plants, sugar cane bagasse, sewage sludge and glycerol) and wastes of the Department of Energy. At 600 °C and 345 bar, most feeds at concentrations up to ~0.2 M were gasified completely to a hydrogen-rich gas. Coke or tar formation was not observed.

Guo et al. [17] showed the results of different real biomass gasification (wood sawdust, rice straw, rice shell, wheat stalk, peanut shell, corn stalk, corn cob and sorghum stalk) under the same conditions (923 K, 25 MPa and residence time, 27 s) in a miniature plant. In general, the molar fraction of hydrogen is about 40% while the molar fraction of CO is less than 1%. The K₂CO₃ content in biomass influenced the low CO content. The different behaviour of biomass gasification is that the cellulose, lignin and hemi-cellulose contents in the studied feedstocks are different. The unconverted total organic carbon (TOC) in liquid effluent is high. In this way, a portion of biomass is converted to liquid products instead of gaseous products.

In a previous study carried out in our research group [18], we investigated the hydrothermal gasification of lixiviates and vinasses at temperatures and pressures below the critical point of pure water (sub-critical region). Appreciable amounts of hydrogen were not obtained in the gas phase. Due to the relatively high ion product for sub-critical water, ionic reactions can be dominant while free-radical reactions, which are necessary to generate gases, are less pronounced [19–21]. In the work described here, we studied the hydrothermal gasification at supercritical conditions, in which the density of water is significantly lower. This means that the ionic product for water is much lower and ionic reactions are inhibited because of the low relative dielectric constant of water. The lower density favours free-radical reactions, which are necessary to generate gases such as H₂ or CH₄.

In this work we present the results obtained in the supercritical water gasification of two different industrial wastewaters containing a high concentration of organics, both with a high energy potential: *cutting oil wastes*, oleaginous wastewater from metal-working industries, and *vinasses*, wastewater generated in alcohol distilleries. The influence of temperature, addition of oxidant and catalyst in relation to the yield and the composition of the gas phase generated were examined. In this case, KOH was selected as a catalyst on the basis of the good results presented in the literature [10].

2. Experimental

2.1. Equipment

The supercritical water gasification experiments were carried out in a laboratory scale continuous-flow system. A schematic diagram of the experimental set up is shown in Fig. 1. All wetted parts, from the pumps to the back-pressure regulator, were made of stainless steel 316. The reactor was constructed from a 2.5 m length of 1/4 in.-o.d. tubing. The oxidant feed stream was prepared by dissolving hydrogen peroxide with deionized water in a feed tank. Another feed tank equipped with a magnetic stirrer was loaded with an aqueous solution of the corresponding waste. The two feed streams were pressurised in two different lines by two high-pressure metering pumps and then separately preheated. In order to ensure that all H₂O₂ decomposed to give H₂O and O₂, two in series preheating systems were used for the oxidant feed stream:

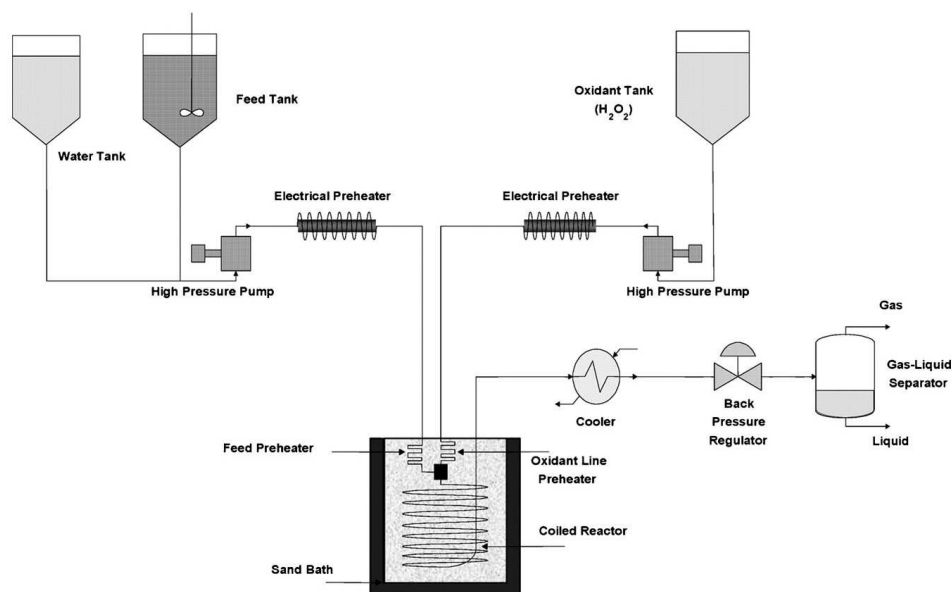


Fig. 1. Schematic diagram of the continuous-flow reactor system.

(1) by flowing through 3 m coiled 1/8-in.-o.d. tubing electrically heated and (2) by flowing through 5 m of coiled 1/8-in.-o.d. tubing submerged in the fluidized sand bath (Techné Model SBL-2). Based on the studies of Croiset et al. [22], it has been shown that H_2O_2 was completely decomposed in the preheaters. A similar preheating system was used for the waste feed stream. Moreover, the organic feed stream was preheated by flowing through 3 m coiled 1/8-in.-o.d. tubing submerged in the fluidized sand bath.

After preheating, the two lines were mixed at the reactor inlet. On exiting the reactor, the effluent was cooled rapidly in a counter current heat exchanger and the pressure was subsequently reduced using a back-pressure regulator. The product stream was then separated into liquid and vapour phases.

2.2. Materials and analytical methods

Vinasses are organic wastewaters generated during the alcohol production process by wine distillation in alcohol distillery industries, whose main problems are its acidic state and its high concentration of organics. The vinasses contain phosphates (which are in quantities superior to commonly found in urban wastewaters, it implies a certain risk of eutrophication), nitrogen (found in 90% organically and comes mainly from proteins of wine and the yeast cell) and organics acids (mainly tartaric acid and fewer malic acid and lactic acid). Other constituents of vinasses are glycerin (from the lipids of the grape), polyphenols and little amount of sug-

ars. At the same time, it may contain certain amount of potassium, which comes from the grapes and from the addition of potassium bicarbonate or tartrate, employed in the stabilization of wines [23].

Cutting oils are emulsionable fluids widely used in metal-working processes. Their composition is normally oil, water, and additives (fatty acids, surfactants, biocides, etc.) leading to a toxic waste after a long use. Generally, such a waste is too dilute to be incinerated and is difficult to treat biologically. This type of waste has been widely studied by our research group. More specific details of this waste are described in our previous publications [24–26]. The main characteristics of the two wastewaters studied in this work are shown in Table 1.

Hydrogen peroxide (Panreac, 30%, w/v aqueous solution) was used as a source of oxygen. Diluted feed solutions of the required concentration were made using deionized water.

Gas samples were analyzed using an HP 6890 Series gas chromatograph with a Thermal Conductivity Detector (TCD). Two in-series columns were used to separate CO from CO_2 . The first column was a Porapak-Q column and the second a molecular sieve Carvosieve column (Supelco). A temperature gradient from 55 to 160 °C (at 15 °C/min) was used. The system was calibrated with a standard gas mixture containing H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CO and CH_4 . The COD measurements were obtained according to the dichromate standard method [27].

3. Results and discussion

3.1. Effect of oxidant and catalyst addition

Experimental conditions for a series of experiments conducted in order to evaluate the effect of oxidant and catalyst addition are presented in Table 2. All experiments were carried out at 450 °C, 250 bar and the initial concentration of the wastes (expressed as

Table 1
Main characteristics of the wastewaters studied in this work

Waste	Vinasses	Cutting oil wastes
pH	3.73	8.6
Conductivity (mS/cm)	3.62	3.5
COD (g O_2/l)	27	160

Table 2
Summary of operating conditions for SCWG experiments

Waste	Temperature (°C)	Residence time (s)	Oxygen coefficient (n) ^a	Catalyst
Vinasses	450	20	0	–
	450	18	0.1	–
	450	18	0	KOH (4 × 10 ⁻³ M)
	450	19	0.1	KOH (4 × 10 ⁻³ M)
Cutting oil	450	17	0	–
	450	19	0.1	–
	450	17	0	KOH (4 × 10 ⁻³ M)
	450	18	0.1	KOH (4 × 10 ⁻³ M)
	450	18	0.1	KOH (4 × 10 ⁻³ M)

^a n = oxygen/stoichiometric oxygen. The oxygen coefficient is unity (n = 1) when the quantity of initial oxygen corresponds to the stoichiometric amount needed to completely oxidize all initial COD.

COD) was around 12 g O₂/l in all cases. The efficiency of the SCWG process was followed in terms of the reduction in chemical oxygen demand (COD) and the composition of the gas phase generated (H₂, CH₄, CO₂, and CO). Half of the experiments were carried out in the total absence of oxygen (n = 0) and the other half with 10% of the stoichiometric amount of oxygen (n = 0.1) estimated from the initial COD. Moreover, half of the experiments were carried out with catalyst addition and the other half without the addition of catalyst. In the experiments with catalyst addition, the amount of KOH added was based on the work of Schmieder et al. [10].

3.1.1. COD removal

Experimental results for COD disappearance in both cases are shown in Fig. 2. In the case of vinasses, the addition of oxygen and catalyst has a dramatic effect on the results obtained, while in the case of cutting oil wastes no appreciable effect was observed with 10–15% COD removal in all cases. It can be seen that for vinasses better results were obtained at conditions of n = 0.1 in the presence of catalyst.

This difference between vinasses and cutting oil wastes could be due to the different compositions. Vinasses are a desirable feedstock for SCWG because the presence of alkali in biomass may have an effect on the gasification process, as demonstrated Schmieder et al. [10] and Hao et al. [2]. Alkali decreases coke formation and increases hydrogen yield. However, the addition of KOH does not seem to affect cutting oil gasification. These results may suggest that the presence of KOH is not the only factor that affects the gasification process, because there are many components that may produce a wide number of unknown interactions affecting the process. In this work we have studied the possibility of producing H₂ but we have not studied the mechanisms.

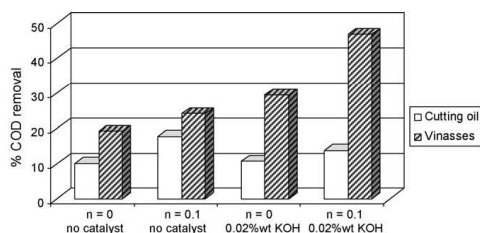


Fig. 2. Experimental results for COD removal under different operating conditions. All experiments were carried out at 450 °C and 250 bar, and the initial concentration of the wastes expressed as COD was around 12 g O₂/l.

3.1.2. Composition of the gas phase produced

The compositions of the gas phases generated in the experiments are shown in Fig. 3. In this and subsequent figures, the product yield is defined as moles of product divided by the initial COD (kg O₂). As can be seen, the highest amount of H₂ is obtained at conditions of n = 0.1 and in presence of KOH in both cases.

The influence of catalyst is shown in Fig. 3 by comparison of the experiments at 450 °C with and without added KOH. The experiments show that the addition of KOH leads to a decrease in the CO concentration in the product gas. It can be concluded that the addition of alkali salts, probably as an acid–base catalyst, increases the rate of the water–gas shift reaction (CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂). Lee et al. [28] summarized the major reaction pathways associated with hydrogen production from glucose gasification in supercritical water. Glucose was first converted to give large amounts of water-soluble intermediates and most of these then contributed to produce CO. Meanwhile, some of the intermediates are converted to CO₂ and H₂ by a steam reforming reaction (C_nH_mO_y + (2n – y) H₂O → nCO₂ + (2n – y + m/2)H₂). The carbon monoxide formed is finally converted to carbon dioxide and hydrogen through the water–gas shift reaction. Moreover, the presence of the oxidant promoted the steam reforming reaction to give hydrogen. The amount of hydrogen increased on increasing the oxidant concentration; however, the data from the experiment carried out in our previous studies [18] showed that, at oxidant concentrations of n = 0.25, the hydrogen levels dropped. This means that the oxidant concentration is an important parameter for the optimization of the hydrogen production process. The influence of oxidant concentration will be analyzed in Section 3.3.

3.2. Effect of temperature

The effect of reaction temperature on the gasification process was studied through the cutting oil waste gasification experiments. The pressure was maintained at 250 bar, the initial concentration of the wastes expressed as COD was around 12 g O₂/l, the oxygen coefficient was n = 0.1 and KOH was present in all experiments, since these conditions led to better results in the previous experiments. The other operation conditions are shown in Table 3.

The yields of the major identified products from the cutting oil waste gasification experiments are shown in Fig. 4. As can be seen, the COD removal, hydrogen yield and carbon dioxide yield increased markedly as the temperature increased. At the same time the CH₄ yield increased and the CO yield is practically negligible. The enhancement in hydrogen and carbon dioxide and the low carbon monoxide composition with increasing temperature has been highlighted previously by other authors for supercritical water environments [5,28–30]. Although, the water–gas shift reaction rate is slow and its equilibrium constant decreases with increasing temperature in the gas phase. These authors observed a fast-type water–gas shift reaction in their studies of glucose gasification in supercritical water. In terms of COD removal, it seems necessary to work at 550 °C because 80% COD removal is obtained at this temperature.

Table 3
Summary of operating conditions for SCWG experiments in order to study effect of temperature

Waste	Temperature (°C)	Residence time (s)	Oxygen coefficient (n)
Cutting oil	450	20	0.1
	500	18	0.1
	550	8	0.1

[KOH] = 4 × 10⁻³ M; P = 250 bar; COD₀ = 12 g O₂/l.

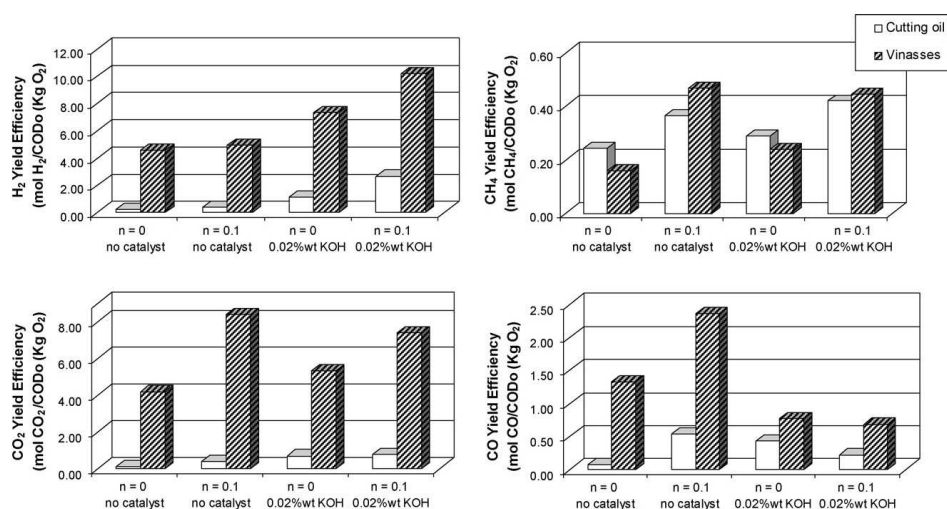


Fig. 3. Composition of the gaseous phase in all cases. All experiments were carried out at 450°C and 250 bar, and the initial concentration of the wastes expressed as COD was around 12 g O₂/l.

According to the literature, the best results are obtained at 600 °C but our equipment is not suitable for work at this temperature.

3.3. Effect of oxygen coefficient

The results of the cutting oil SCWG at an oxygen coefficient range of 0.1–0.2, 250 bar of pressure and an initial concentration of waste (expressed as COD) around 12 g O₂/l are shown in Fig. 5. This study was carried out at two different temperatures, 500 °C and 550 °C. The main operation conditions for these experiments are shown in Table 4. The residence times could not be maintained at similar values in all experiments due to limitations of the equipment.

It can be seen from Fig. 5 that at 550 °C the hydrogen and carbon dioxide yields increase with increasing oxygen coefficient and COD removal is above 80% in all experiments.

At 500 °C the hydrogen and methane yields increase with increasing oxygen coefficient but the carbon dioxide yield decreases. In this case only 60% COD removal is obtained.

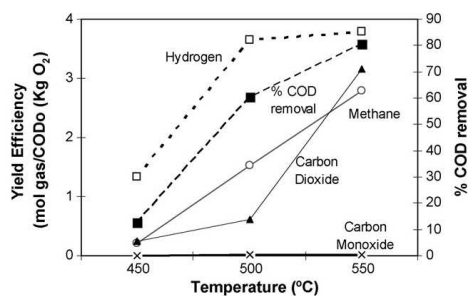


Fig. 4. Effect of temperature on the composition of the gaseous phase and %COD removal from cutting oil gasification at 250 bar, COD₀ = 12 g O₂/l, n = 0.1 and the presence of catalyst ([KOH] = 4 × 10⁻³ M).

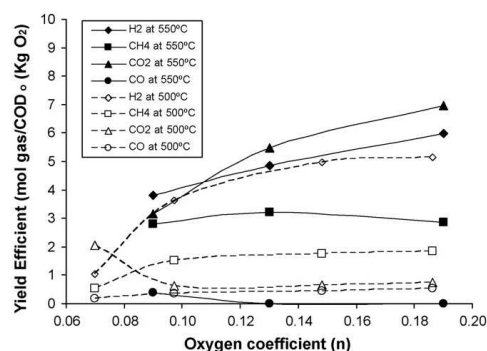


Fig. 5. Effect of oxygen coefficient on the yields of gaseous products from cutting oil waste gasification in supercritical water at 250 bar, 500 °C and 550 °C.

In SCWG in which a small amount of oxygen is present, there are two competing pathways: gasification and oxidation reactions [18]. For low levels of oxygen (around $n < 0.25$) the steam reforming reaction to hydrogen is more important than oxidation. However, when the oxygen coefficient values were above 0.25 approximately, the

Table 4
Summary of operating conditions for cutting oil SCWG at 250 bar, COD₀ = 12 g O₂/l, n = 0.1 and in the presence of catalyst

Waste	Temperature (°C)	Residence time (s)	Oxygen coefficient (n)	%COD removal
Cutting oil	500	18.5	0.07	58.7
	500	20.2	0.10	60.2
	500	21.0	0.15	62.9
	500	20.6	0.19	65.8
	550	7.7	0.10	80.5
	550	7.9	0.13	87.7
	550	7.5	0.19	87.2

hydrogen levels dropped because oxidation becomes predominant. Although the amount of oxygen is not sufficient to produce complete oxidation of organics to carbon dioxide, CO levels were very low in all cases. Similar results were obtained by other authors. For example, Lee et al. [28] studied glucose gasification and most of the carbon monoxide produced was expected to come from water-soluble organic compounds that were the first products from gasification. Holgate et al. [29] detected about 26 organic compounds in the liquid effluent from glucose hydrolysis in supercritical water at 500 °C. These authors found that the stability of the organic compounds produced in the process decreased sharply with increasing temperature, with the exception of several species, including 5-hydroxymethylfurfural, acetic acid and acetaldehyde. It was found that these temperature-resistant compounds were finally converted to methane or carbon dioxide but not to carbon monoxide.

In general, comparison of the two temperatures studied shows that the highest hydrogen, methane and carbon dioxide yields were obtained at 550 °C and these conditions led to the lowest carbon monoxide yield.

4. Conclusions

SCWG of cutting oil wastes and vinasses has been tested on a laboratory scale continuous-flow system. In the case of vinasses, the addition of oxygen and catalyst (KOH) has a dramatic effect on the results obtained, while in the case of cutting oil wastes no appreciable effect was observed. This difference between vinasses and cutting oil wastes could be due to the different compositions. In the case of the vinasses, the composition is similar to biomass wastewaters, where the effect of KOH was observed.

The highest amount of H₂ is obtained at conditions of $n = 0.1$ and in presence of KOH in all cases. It can be concluded that the addition of alkali salts, probably as an acid–base catalyst, increases the rate of the water–gas shift reaction. The amount of hydrogen produced in the gas phase increased on increasing the oxidant concentration but only in a limited range, since oxidation and gasification are competing reactions. For low levels of oxygen (around $n < 0.25$) the steam reforming reaction to hydrogen is more important than oxidation. However, when the oxygen coefficient values were above 0.25 approximately, the hydrogen levels dropped because oxidation becomes predominant.

In general, comparison of all temperatures studied shows that the highest yield for hydrogen, methane and carbon dioxide were obtained at 550 °C where the lowest carbon monoxide yield was observed.

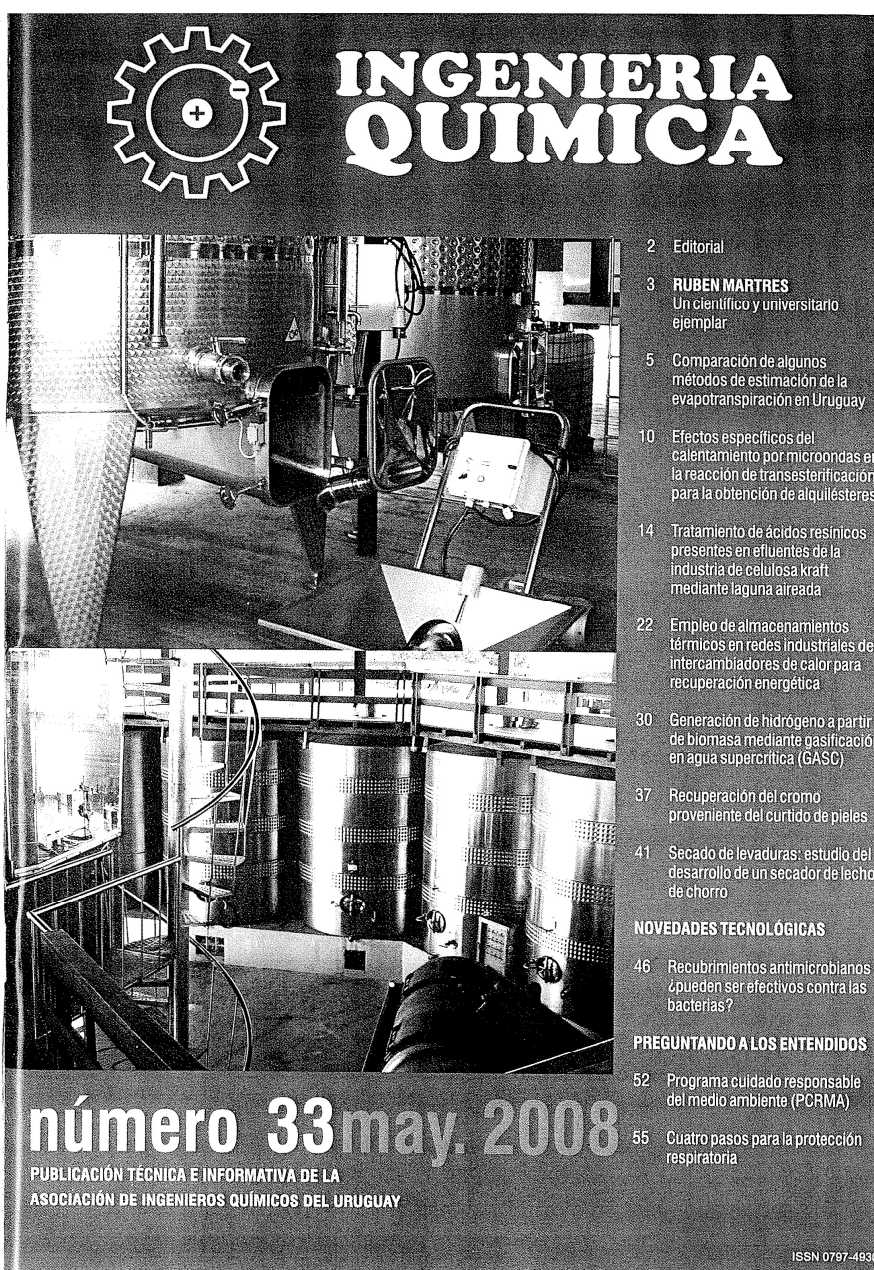
Acknowledgement

We wish to thank the Spanish Ministry of Science and Technology (project CTQ2004-05605) for financial support for this work.

References

- [1] P.E. Savage, Organic chemical reactions in supercritical water, *Chem. Res.* 99 (1999) 603–621.
- [2] X.H. Hao, L.J. Guo, X. Mao, X.M. Zhang, X.J. Chen, Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water, *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 55–64.
- [3] S. Amin, R. Reid, M. Modell, Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase, *Am. Soc. Mech. Eng. 75-ENAS-21* (1975) 8.
- [4] A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions, *J. Supercrit. Fluids* 41 (2007) 361–379.
- [5] D. Yu, M. Aiharaand, M.J. Antal Jr., Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water, *Energy Fuels* 7 (1993) 574–577.
- [6] P.T. Williams, J. Onwudili, Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: a model biomass compound, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8739–8749.
- [7] Y. Calzavara, C. Jousot-Dubien, G. Boissonnet, S. Sarrade, Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production, *Energy Convers. Manage.* 46 (2005) 615–631.
- [8] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S.R.A. Kersten, W. Prins, W.P.M. van Swaaij, B. Beld, D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, A. Kruse, J.M. Antal, Biomass gasification in near- and super-critical water: status and prospects, *Biomass Bioenergy* 29 (2005) 269–292.
- [9] J. Herguido, J. Corella, S.J. Gonzalez, Steam gasification of lignocellulosic residues in fluidized bed at small pilot scale. Effect of the type of feedstock, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1274–1282.
- [10] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht, Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes, *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 145–153.
- [11] Y. Matsumura, X. Xu, J.M. Antal, Gasification characteristics of an activated carbon in supercritical water, *Carbon* 35 (1997) 819–826.
- [12] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, K. Arai, Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water, *Fuel* 82 (2003) 545–552.
- [13] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K₂CO₃, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3516–3521.
- [14] P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. Supercrit. Fluids* 29 (2004) 1–29.
- [15] T. Yoshida, Y. Oshima, Y. Matsumura, Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water, *Biomass Bioenergy* 26 (2004) 71–78.
- [16] X. Xu, Y. Matsumura, J. Steinberg, M.J. Antal Jr., Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2522–2530.
- [17] L.J. Guo, Y.J. Lu, X.M. Zhang, C.M. Ji, Y. Guan, A.X. Pei, Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study, *Catal. Today* 129 (2007) 275–286.
- [18] B. García Jarana, J. Sánchez-Oneto, Juan R. Portela, C. Mantell, E. Nebot Sanz, E. Martínez de la Ossa, Hydrothermal gasification treatment for hydrogen generation from organic wastes, in: 8th ISSF, Kyoto, Japan, 2006, p. 364.
- [19] A. Kruse, A. Gawlik, Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 267–279.
- [20] W. Bühler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002) 37–53.
- [21] R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck, Supercritical water a medium for chemistry, *Chem. Eng. News* 23 (1991) 26–39.
- [22] E. Croiset, S.F. Rice, R.G. Hanush, Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water, *AIChE J.* 49 (9) (1997) 2343–2352.
- [23] E.J. Beltrán, J.F. García-Araya, P.M. Álvarez, Wine distillery wastewater degradation. 1. Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability, *J. Agric. Food Chem.* 47 (1999) 3911–3918.
- [24] J.R. Portela, E. Nebot, E. Martínez de la Ossa, Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes, *J. Supercrit. Fluids* 21 (2001) 135–145.
- [25] J.R. Portela, J. López, E. Nebot, E. Martínez de la Ossa, Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation, *J. Hazard. Mater.* B88 (2001) 95–106.
- [26] J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, E. Nebot, E. Martínez de la Ossa, Hydrothermal oxidation: application to the treatment of different cutting fluids wastes, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 639–644.
- [27] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF), Standard methods for the examination of water and wastewater, in: L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, R.R. Trussell (Eds.), 17th ed., 1989.
- [28] I. Lee, M. Kim, S.K. Ihm, Gasification of glucose in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1182–1188.
- [29] H. Holgate, J. Meyer, J. Tester, Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water, *AIChE J.* 41 (3) (1995) 637–648.
- [30] M.J. Antal Jr., S. Manarungson, W.S.-L. Mok, Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water, *Thermochem. Biomass Convers.* 2 (1994) 1367–1377 (3rd Meeting Date 1992).

**ANEXO III: ARTÍCULO PUBLICADO EN LA REVISTA
INGENIERÍA QUÍMICA DE URUGUAY**



**INGENIERIA
QUIMICA**

2 Editorial

3 **RUBEN MARTRES**
Un científico y universitario
ejemplar

5 Comparación de algunos
métodos de estimación de la
evapotranspiración en Uruguay

10 Efectos específicos del
calentamiento por microondas en
la reacción de transesterificación
para la obtención de alquilesteres

14 Tratamiento de ácidos resínicos
presentes en efluentes de la
industria de celulosa kraft
mediante laguna aireada

22 Empleo de almacenamientos
térmicos en redes industriales de
intercambiadores de calor para
recuperación energética

30 Generación de hidrógeno a partir
de biomasa mediante gasificación
en agua supercrítica (GASC)

37 Recuperación del cromo
proveniente del curtido de pieles

41 Secado de levaduras: estudio del
desarrollo de un secador de lecho
de chorro

NOVEDADES TECNOLÓGICAS

46 Recubrimientos antimicrobianos
¿pueden ser efectivos contra las
bacterias?

PREGUNTANDO A LOS ENTENDIDOS

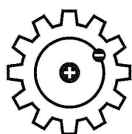
52 Programa cuidado responsable
del medio ambiente (PCRMA)

55 Cuatro pasos para la protección
respiratoria

número 33 may. 2008

PUBLICACIÓN TÉCNICA E INFORMATIVA DE LA
ASOCIACIÓN DE INGENIEROS QUÍMICOS DEL URUGUAY

ISSN 0797-4930



**INGENIERIA
QUIMICA**

ASOCIACIÓN DE INGENIEROS QUÍMICOS DEL URUGUAY
Integrante de la Agrupación Universitaria del Uruguay
TELEFAX: 410 6873 – 413 7985 - aiqu@adinet.com.uy – www.aiqu.org.uy
SEDE SOCIAL: Gaboto 1083 – CP 11200 - MONTEVIDEO - URUGUAY

GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA (GASC)

RESUMEN

Los procesos hidrotérmicos (procesos en fase acuosa a alta presión y temperatura) han demostrado poseer un gran potencial para el tratamiento de vertidos con un alto contenido en materia orgánica. Entre ellos, el proceso de gasificación en agua supercrítica (GASC) se presenta como una posible vía de aprovechamiento energético de residuos de biomasa húmeda mediante su transformación en un gas combustible de gran poder calorífico por su alto contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros. En este trabajo se realiza una revisión generalizada de las principales conclusiones presentadas por diferentes autores acerca del estudio del proceso de gasificación en dichas condiciones.

ABSTRACT

The hydrothermal processes (processes in aqueous phase at high pressure and temperature) have demonstrated a great potential for the treatment of wastewaters with high organic concentration. Among them, Supercritical water gasification (SWGAS) is presented as a possible way of use energy from wet biomass through its transformation into a fuel gas that should have great heating power due to its high content in hydrogen and light hydrocarbons. This paper reviews the main conclusions show by different authors on the study of the gasification process under those conditions.

1. INTRODUCCIÓN

La dependencia de los combustibles fósiles como el principal recurso energético ha conducido a una importante crisis energética y generado problemas medioambientales a nivel mundial, debido al agotamiento de los combustibles y a las emisiones de contaminantes. Periódicamente, teniendo en cuenta los yacimientos de petróleo que se conocen, se hacen estimaciones del tiempo que durarán los recursos procedentes de combustibles fósiles. En 1999, por ejemplo, se estimó que dichos recursos llegarán a agotarse dentro de una o dos décadas en Egipto [1]. En China, la cantidad de crudo importado necesario para la demanda energética en el año 2000 era del 31% y esa demanda alcanzará el 45-55% en el 2010 [2]. Este incremento en la demanda energética acelerará el agotamiento de los combustibles fósiles. Además, la combustión de dichos recursos produce considerables gases tóxicos y de efecto invernadero, tales como CO₂, SO₂, NO_x y otros contaminantes, causando el conocido calentamiento global del planeta y la lluvia ácida. En respuesta por intentar paliar estos dos problemas, se están realizando continuos esfuerzos por buscar alternativas limpias y renovables para un desarrollo sostenible.

1.1. ENERGÍAS RENOVABLES

Existen diferentes fuentes de energía renovables, dependiendo de los recursos naturales utilizados para la generación de dicha energía, tales como la energía hidráulica, eólica, solar, la derivada de la biomasa, etc. Entre todas ellas, la biomasa es uno de los recursos renovables más abundantes que existen.

Para un microbiólogo el término biomasa tiene un significado

bastante específico pues se refiere a las células vivas que se encuentran en un fermentador. Para un ecologista el término hace referencia a todos los organismos vivos de un ecosistema dado. No obstante, un significado bastante diferente ha sido gradualmente desarrollado y, de una forma genérica, por *biomasa* se entiende "el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma".

Existen diferentes tipos o fuentes de biomasa que pueden ser utilizados para suministrar la demanda de energía existente. Entre esas fuentes destacamos la *Biomasa residual húmeda*, la cual incluye los vertidos denominados biodegradables, es decir, las aguas residuales urbanas e industriales y los residuos ganaderos (principalmente purines).

1.2. POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA

La biomasa tiene un escaso contenido térmico, pero presenta una gran disponibilidad y es renovable, lo que hace que sea una opción muy atractiva para la creciente demanda energética. La opción de obtener la energía proveniente de la biomasa en lugar de los combustibles fósiles evita el incremento del CO₂ en la atmósfera y puede ayudar a satisfacer las reducciones exigidas en las emisiones de dicho gas según el Protocolo de Kyoto. Existen diversos tipos de aprovechamiento energético de la biomasa. En la actualidad, dicha energía se suele obtener a partir de la **combustión de la biomasa**. El quemado de la biomasa es un proceso poco eficiente para producir

García Jarana, M. B.; Sánchez-Oneto, J.; Portela Miguélez, J. R.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, E. J.

energía térmica debido al alto contenido de humedad que presenta la mayoría de las biomásas existentes, por lo cual se requieren grandes cantidades de energía para su secado.

Otro de los procesos que podemos destacar es el proceso de **gasificación convencional de la biomasa**. La gasificación consiste en la transformación parcial de la biomasa (generalmente sólida) en un gas combustible (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , ...) mediante una combustión incompleta que se desarrolla a temperaturas superiores a los $900^\circ C$. Para realizar el proceso de gasificación convencional se añade una cantidad de oxígeno inferior a la teóricamente necesaria para producir la combustión completa de la biomasa, con lo cual se reduce significativamente la obtención de sólidos respecto al proceso de pirólisis, el cual se lleva a cabo en ausencia total de oxígeno. Dicho proceso presenta grandes inconvenientes, entre ellos destacamos la necesidad de un proceso previo de secado y la obtención de carbonilla y alquitranes que hacen reducir la eficacia del proceso [3].

Ante dichos inconvenientes, la gasificación en agua **supercrítica (GASC)** es una tecnología que en los últimos años está cobrando un gran interés como posible vía de aprovechamiento energético de residuos orgánicos acuosos mediante su transformación en un gas combustible de gran poder calorífico por su alto contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros [4]. El proceso GASC abre nuevas vías de aprovechamiento de residuos, puesto que los métodos convencionales de gasificación térmica no resultan de utilidad cuando los sustratos a gasificar presentan un alto contenido de agua.

En este sentido la tecnología GASC presenta grandes ventajas, pues una gran proporción de la biomasa residual es biomasa húmeda con un contenido superior al 95% de agua [5]. Entre ellos, los lodos generados en las EDAR, los residuos agrícolas y residuos del procesamiento de alimentos, se presentan como los sustratos más adecuados para el proceso GASC.

2. FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO GASC

En la figura 2 se muestra un diagrama de fases del agua. En condiciones supercríticas, es decir, condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bar y $374^\circ C$), el agua presenta una serie de propiedades que favorecen el proceso de gasificación [6]. En este caso, el agua no sólo actúa como disolvente de los materiales orgánicos sino también como reactivo. Este hecho hace que para llevar a cabo la gasificación hidrotérmica no se requiera un proceso previo de secado, siendo precisamente el agua, en condiciones supercríticas, el medio de reacción.

García Jarana, M. B.; Sánchez-Oneto, J.; Portela Miguélez, J. R.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, E. J.

Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Cádiz.
*e-mail: belen.garcia@uca.es
Teléfono: 956 016458 / Fax: 956 016411

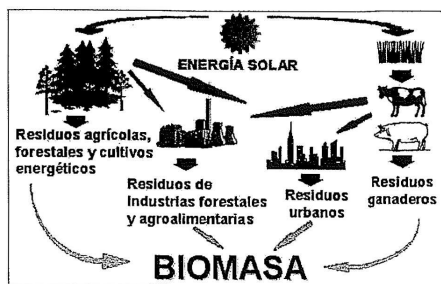


Figura 1. Diferentes fuentes de biomasa [3].

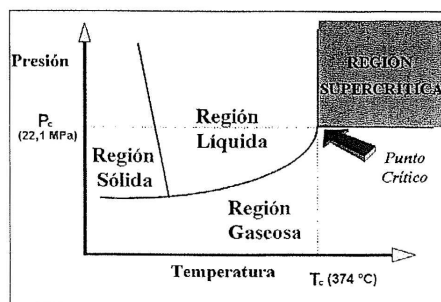


Figura 2. Diagrama de fases del agua

Otra de las ventajas que presenta el proceso de gasificación en condiciones supercríticas frente al proceso convencional se debe al hecho de obtener las mayores eficacias de gasificación a temperaturas menores, siendo necesarios en torno a $400-600^\circ C$ en la gasificación supercrítica frente a los $900^\circ C$ requeridos en la gasificación convencional.

La tecnología GASC presenta una serie de ventajas frente a los procesos convencionales de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos:

- 1 Gran poder disolvente del agua supercrítica para los compuestos orgánicos.
- 2 Las reacciones de polimerización que generan alquitranes están inhibidas.
- 3 Alta eficacia térmica, puesto que se requieren temperaturas inferiores a las requeridas para llevar a cabo el proceso de gasificación convencional.
- 4 Producción de un gas rico en hidrógeno con bajo contenido de CO .

En la gasificación de la biomasa, la composición y producción de los gases y otros productos formados dependen de las condiciones de gasificación y de la composición de la biomasa.

GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA (GASC)

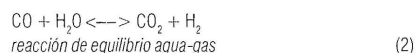
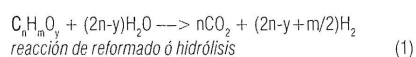
Debido a las grandes expectativas que teóricamente ofrece el proceso GASC como posible vía de aprovechamiento energético de residuos, en la última década, se han incrementado los grupos de investigación que estudian esta nueva modalidad de gasificación, aportando trabajos sobre diferentes sustratos, desde compuestos modelo hasta residuos reales. Sin embargo, aún existe poca información disponible sobre los mecanismos de reacción.

El objetivo del presente trabajo consiste en realizar una revisión generalizada de las principales conclusiones obtenidas a partir de los resultados de diversos autores sobre el estudio del proceso GASC y los parámetros que afectan a su eficacia, tales como la temperatura, presión, tiempo de residencia, etc.

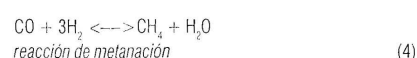
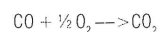
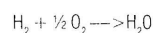
2.1. MECANISMOS

Los mecanismos químicos que inducen la gasificación en agua supercrítica de la biomasa son muy complejos y no son fácilmente resumibles. Es posible decir que la composición del gas obtenido en dicho proceso es el resultado de la combinación de una serie de reacciones complejas y competitivas, las cuales suceden con distintos grados en función de las condiciones de operación, y entre ellas se pueden destacar: la hidrólisis o reformado de vapor (1), la reacción agua-gas (2), la oxidación (3), la metanación (4), la pirólisis, etc. Hay que tener en cuenta que la reacción agua-gas es un equilibrio, lo cual limitará el rendimiento del proceso.

Entre todas las reacciones implicadas cabe destacar el reformado de vapor y la reacción agua-gas por su importancia en la determinación del grado de gasificación y composición de los productos gaseosos obtenidos [7, 8].



Otras reacciones que se producen en mayor o menor medida según las condiciones son las reacciones de oxidación y de metanación; en las reacciones de oxidación se consumen la mayor parte del oxígeno alimentado al sistema. Son reacciones exotérmicas, y desprenden el calor necesario para producir las reacciones de gasificación.



2.2. GASC DE COMPUESTOS MODELO

La biomasa polimérica está compuesta típicamente por celulosa, hemicelulosa, lignina y otros. Sasaki y col. [9] obtuvieron la conversión completa de celulosa en glucosa y sus oligómeros a temperaturas superiores a 400 °C, mientras que el índice de descomposición de la glucosa se ve inhibido al aumentar la presión desde 30 MPa hasta 40 MPa según estudios realizados por Kabyemela y col. [10].

La glucosa es un intermedio que se forma durante el proceso GASC de la biomasa, pues ésta se disuelve en agua supercrítica. Por lo tanto, la gasificación de la glucosa en agua supercrítica se puede considerar un buen modelo para la gasificación de biomásas celulósicas más complejas. En determinados estudios realizados por Amin y col. [11] a temperaturas inferiores a la temperatura crítica del agua (374 °C) se obtuvo la formación de productos líquidos orgánicos y carbonilla mediante reacciones de hidrólisis con pequeña formación de gases. A temperaturas superiores a 374 °C y 221 bar, la gasificación de la glucosa aumenta significativamente (más del 20%), mientras que la formación de carbonilla se disminuye considerablemente. La fase gaseosa obtenida consiste principalmente de dióxido de carbono, hidrógeno y monóxido de carbono, con pequeñas cantidades de metano y gases con 2 átomos de carbono (etano, etileno, ...). Estos resultados demuestran que son necesarias altas temperaturas para lograr la gasificación completa de la glucosa en agua supercrítica. Holgate y col. [7] consiguieron una gasificación completa a 600 °C y 245 bar al tratar la glucosa con una baja concentración ($1,0 \times 10^{-3}M$), entendiéndose por gasificación completa la descomposición total de la glucosa obteniéndose la mayor producción de hidrógeno y dióxido de carbono (12 y 6 moles/moles de glucosa inicial, respectivamente) junto con pequeñas cantidades de metano, etano y etileno.

La composición de la fase líquida obtenida a través de la gasificación de la biomasa contiene un elevado número de compuestos. De acuerdo con el mecanismo de descomposición de la celulosa en agua supercrítica propuesto por Kruse y col. [12], la celulosa es hidrolizada a unidades de azúcares (por ejemplo, glucosa y fructosa), descomponiéndose posteriormente en ácidos y alcoholes de 1-3 carbonos. Parte de la glucosa pasa a furfural, los cuales se condensan a fenoles o se deshidratan hacia ácidos. Todos estos compuestos son muy reactivos y se pueden producir fácilmente roturas de enlaces dando lugar a gases (Fig. 3).

En otro estudio, Demirbas [13] describe el proceso de gasificación a través de un primer paso en el que se produce la descomposición térmica de la biomasa con la producción de materia volátil y carbonilla; se continúa con reacciones secundarias que afectan a los productos volátiles y finalmente, las reacciones de gasificación de los residuos carbonosos que quedan como vapor y dióxido de carbono.

García Jarana, M. B.; Sánchez-Oneto, J.; Portela Miguélez, J. R.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, E. J.

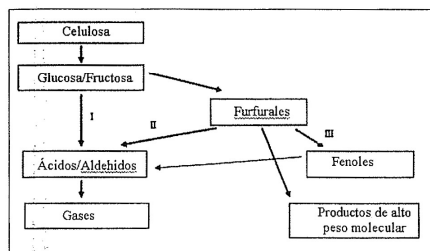


Figura 3. Representación de la descomposición de celulosa en agua supercrítica [12].

En 1993, Yu y col. realizaron uno de los primeros estudios sobre la tecnología GASC con el propósito de producir hidrógeno a partir de la biomasa húmeda [8]. Se llevó a cabo la gasificación de la glucosa en un amplio rango de concentraciones en agua supercrítica y mostraron como la glucosa en concentración 0,1M se convertía completamente en un gas rico en hidrógeno. En concentraciones superiores, la glucosa experimentaba una gasificación incompleta a 600 °C, 34,5 MPa y un tiempo de residencia de 34 s, obteniéndose un descenso en la producción de hidrógeno tres veces menor al aumentar la concentración inicial.

La gasificación de la glucosa no parece depender significativamente de la presión en el rango de 25 a 35 MPa; en general, al aumentar la presión descendiendo la producción relativa de hidrógeno y aumenta la de metano de acuerdo con los diferentes volúmenes de reacción. Con respecto a la concentración de la alimentación, se observa cómo al aumentar la concentración de glucosa disminuye la producción de hidrógeno aumentando la de metano, no existiendo diferencias significativas en cuanto al tiempo de reacción [14].

Lee y col. estudian la gasificación de la glucosa en concentración 0,6 M empleando un reactor de flujo tubular en un rango de temperatura entre 480 y 750 °C y una presión constante de 28 MPa variando el tiempo de residencia en el rango 10-50 s. Se obtiene una cinética de pseudo-primer orden tanto para la conversión de glucosa como para la eliminación de DQO (Demanda Química de Oxígeno) [15].

En un estudio reciente llevado a cabo por Gadhe y col. [16] se realiza el reformado del metanol en agua supercrítica a 276 bar y 700 °C para producir hidrógeno. Para ello emplean un reactor tubular construido con aleación de acero Inconel 600. Los resultados experimentales y los cálculos en el equilibrio muestran que las altas presiones favorecen la metanación del CO y CO₂ causando una pérdida significativa de H₂. Por lo tanto, es importante reducir la metanación para minimizar esa pérdida. En este caso, se desarrollaron tres estrategias satisfactorias para eliminar el metano: a) disminuir el tiempo de residencia, aumentando el caudal o disminuyendo la

longitud del reactor, b) adicionar pequeñas cantidades de K₂CO₃ o KOH en la alimentación, c) utilizar la superficie activa catalítica de un reactor hecho de aleación Ni-Cu en vez de Inconel 600 (aleación de Ni-Cr-Fe), puesto que el níquel y el hierro son fuertes catalizadores de la metanación, mientras que el cobre no presenta dicho efecto.

2.3. GASC DE RESIDUOS

En la bibliografía podemos encontrar información de los mecanismos de reacción para compuestos modelo como glucosa, celulosa y lignina en agua supercrítica. Sin embargo, existen muy pocos estudios enfocados en la investigación de producción de hidrógeno a partir de biomasa real mediante GASC.

Schmieder y col. [4] llevaron a cabo experimentos en dos reactores de flujo tubular y dos autoclaves discontinuos empleando carbohidratos, compuestos aromáticos y glicina como compuesto modelo de las proteínas, y a su vez, estudian el comportamiento de biomasa real (paja, madera y lodos de aguas residuales). Se presentan los resultados obtenidos a diferentes tiempos de residencia (30, 60 y 120 s.), temperaturas (400-600 °C) y presiones (210-450 bar). Estos estudios muestran cómo en presencia de KOH o K₂CO₃ a 250 bar y temperaturas mayores de 550-600 °C todas las alimentaciones estudiadas son completamente gasificadas a un producto rico en hidrógeno y presentando el CO₂ como principal producto carbonado. A su vez, en los casos en que tenemos menores concentraciones (d" 0.2 M) se necesita tiempos de residencia en torno a los 30 s. y a concentraciones mayores (e" 0.6 M) y una concentración de catalizador constante, aparece formación de carbonilla y alquitranes. Los mejores resultados obtenidos se producen en los casos en que se adiciona al sistema los catalizadores alcalinos, puesto que producen un descenso en la formación de CO y un aumento del CO₂ e hidrógeno en el producto gaseoso formado, llegando a porcentajes mayores del 60% de H₂ en alguno de los casos.

Yoshida y col. [17] estudian mezclas de madera y lignina, las cuales son gasificadas con un catalizador de níquel a 400 °C y 250 bar. En este caso la eficacia de gasificación es baja, pero se puede aumentar con la adición del catalizador de níquel al medio.

Hay que tener en cuenta que en las biomásas reales, al tener una composición más compleja, se pueden producir interacciones entre sus componentes, lo cual podría dar lugar a eficacias menores de las esperadas en su gasificación, con respecto a sus componentes por separado [18]. Luego es necesario continuar investigando para entender mejor el efecto de la gasificación y los mecanismos a través de los cuales se produce la conversión de la biomasa en gases combustibles.

En nuestro grupo de investigación, "Análisis y Diseño de Procesos con Fluidos Supercríticos" de la Universidad de Cádiz, se están realizando diversos estudios acerca de la gasificación en

GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA MEDIANTE GASIFICACIÓN EN AGUA SUPERCRÍTICA (GASC)

condiciones supercríticas de dos tipos de residuos orgánicos acuosos, las vinazas (vertidos de las destilerías vínicas) y taladrinas (fluidos de corte y mecanizado), para poder analizar la capacidad de gasificación de dichos residuos y obtener una optimización de los distintos parámetros que afectan al proceso. Para el estudio de la influencia de la cantidad de oxidante y la adición de catalizador en relación a la producción y composición de la fase gaseosa se han realizado una serie de experimentos a 450 °C, 250 bar, tiempo de residencia 19 s. y una concentración inicial alrededor de 12 g O₂/L, concentración expresada en términos de DQO. Los mejores resultados se han obtenido en los casos en que se adicionado al medio una pequeña cantidad de oxidante (n = 0.1, es decir, adicionar un 10% del oxígeno estequiométrico necesario para llevar a cabo la oxidación completa) y presencia de catalizador (cantidad de KOH de acuerdo con los estudios realizados por Schmieder y col. [4]), puesto que en estas condiciones se obtuvo un producto gaseoso formado principalmente de H₂ (> 50%) para ambos residuos en estudio. Estos resultados evidencian las mejoras que produce la presencia de un catalizador alcalino, ya que aumenta la velocidad de la reacción agua-gas, lo que se traduce en una menor producción de CO y el aumento de H₂ y CO₂. A su vez una pequeña cantidad de oxidante favorece la reacción de reformado hacia la producción de hidrógeno [19].

2.4. EMPLEO DE CATALIZADORES EN LA GASC

En todos los procesos de gasificación se observa la presencia de cenizas y alquitranes. Las cenizas proceden de una conversión incompleta de la biomasa, las cuales están constituidas principalmente por silicio, calcio, magnesio, potasio, sodio, zinc y cadmio, mientras que los alquitranes se forman por pirólisis de las moléculas orgánicas.

Como consecuencia de la sedimentación de estas cenizas y alquitranes, normalmente se produce la obstrucción de los reactores continuos después de varias horas de funcionamiento, lo cual produce una limitación en la cantidad de hidrógeno formado durante la hidrólisis. Sin embargo, este problema es usualmente menor en gasificación en agua supercrítica que en procesos a menor presión, debido principalmente a la gran cantidad de moléculas de agua y las propiedades de transporte específico del agua supercrítica. Pero a pesar de producirse una menor cantidad de cenizas y alquitranes, este inconveniente debe ser considerado debido a que en la GASC se suelen emplear reactores y tuberías de menor volumen. Como ejemplo, en el proceso de gasificación llevado a cabo a presión atmosférica se observa como en el efluente obtenido, las cenizas y alquitranes presentes corresponden al 10-20% y 4% de masa, respectivamente [20]. Sin embargo, experimentos llevados a cabo en condiciones supercríticas produjeron solamente un pequeño porcentaje de compuestos residuales [21].

El empleo de catalizadores en el proceso de gasificación supercrítica tiene la ventaja de ayudar tanto a la conversión producida como a los problemas de obstrucción causados por la presencia de cenizas y alquitranes. Esta es la razón por la cual ha sido considerada por diversos autores.

El níquel reducido, ha sido uno de los primeros catalizadores que se ha empleado, del cual se conoce bastante bien su efecto. Estudios llevados a cabo para poder analizar cómo afecta a los mecanismos químicos de descomposición de la celulosa la adición de un catalizador de níquel reducido o una sal alcalina, como es el carbonato cálcico en condiciones subcríticas [22], mostraron cómo el carbonato cálcico se puede emplear como co-catalizador, disminuyendo la temperatura de descomposición de la celulosa y previniendo la formación de cenizas y alquitrán. No obstante, si se formaban cantidades significativas de hidrógeno, el gas formado estaba también compuesto de gran cantidad de metano. Realmente, el níquel reducido no sólo aumenta la cantidad de hidrógeno sino también la cantidad de metano, el cual parece aumentar preferentemente. Además, el níquel así como otros catalizadores metálicos, como por ejemplo, el rutenio, son en general poco adecuados en dicho proceso por su toxicidad. Esta es la razón por la que los investigadores se han centrado en otra clase de catalizadores, como pueden ser las sales alcalinas o el carbón.

A pesar de que algunos autores no consideran el carbón como un buen catalizador, éste puede ser interesante ya que es muy estable en agua supercrítica, especialmente cuando el hidrógeno está presente [23].

Numerosos investigadores, como por ejemplo, Schmieder & col. o Kruse & col. han estudiado el efecto de catalizadores alcalinos en la gasificación de algunos compuestos orgánicos como la glicerina, la glucosa, el catecol o pirocatecol en agua supercrítica [4,14]. Con el empleo de estos catalizadores, principalmente KOH y LiOH, se observa una disminución drástica de la cantidad de monóxido de carbono en la fase gaseosa mientras que el hidrógeno y dióxido de carbono aparecen en grandes cantidades. Estos efectos producidos por la adición al sistema de catalizadores como KOH se han observado en los estudios realizados por nuestro grupo de investigación empleando como alimentación residuos de vinazas y taladrinas [19].

Sutton y col. [24] han realizado una extensa revisión literaria de los tres grupos principales de catalizadores (dolomitas, metales alcalinos y níquel), los cuales son evaluados para la eliminación de hidrocarburos [24].

Las dolomitas son catalizadores adecuados para eliminar los hidrocarburos que se producen en la gasificación de la biomasa ya

García Jarana, M. B.; Sánchez-Oneto, J.; Portela Miguélez, J. R.; Nebot Sanz, E.; Martínez de la Ossa, E. J.

que aumentan la proporción de gas producido y con relaciones adecuadas de alimentación de biomasa y oxidante, se puede conseguir casi el 100% de eliminación de alquitranes. Este tipo de catalizadores pueden desactivarse por deposición de carbono; no obstante, las dolomitas son baratas y fácilmente reemplazables [24].

Los catalizadores alcalinos reducen significativamente el contenido en alquitranes, además de reducir también el contenido en metano

del producto gaseoso producido. Se observa cómo al añadirlo directamente se aumenta el índice de gasificación, es decir, aumenta la producción de hidrógeno reduciendo el CO. No obstante, la recuperación del catalizador es difícil y costosa. Aunque inherentemente en muchos tipos de biomasa se presentan altas concentraciones de metales alcalinos, dichas sustancias alcalinas pueden reducir la fracción de CO en el producto gaseoso obtenido en la gasificación de la glucosa [25].

3. CONCLUSIÓN

La gasificación en agua supercrítica (GASC) es una tecnología emergente para el aprovechamiento energético de residuos orgánicos acuosos mediante su transformación en un gas combustible de gran poder calorífico por su alto contenido en hidrógeno e hidrocarburos ligeros.

La mayoría de los estudios existentes en la bibliografía, se centran en la aplicación del proceso de GASC de compuestos modelo; sin embargo existen muy pocos estudios enfocados en la investigación de producción de hidrógeno a partir de biomasa real mediante GASC.

En general, basándonos en los estudios presentes en la bibliografía hasta el momento, los mejores resultados obtenidos en la gasificación en condiciones supercríticas de las distintas alimentaciones estudiadas se producen en presencia de KOH o K₂CO₃, a 250 bar y temperaturas mayores de 550-600 °C, condiciones en que las alimentaciones son completamente gasificadas a un producto rico en hidrógeno y presentando el CO₂ como principal producto carbonado.

Puesto que existen pocos estudios enfocados en la gasificación de biomasa reales, es necesario continuar investigando para entender mejor el efecto de la gasificación y los mecanismos a través de los cuales se produce la conversión de la biomasa en gases combustibles, cuya composición sea mayoritariamente hidrógeno. Para continuar analizando las limitaciones tecnológicas y realizando un estudio económico como paso previo a su escalamiento a nivel industrial.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abdallah, M. A. H.; Asfour, S. S.; Veziroglu, T. N. Solar-hydrogen energy system for Egypt. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24, pág. 505-517, (1999).
- [2] Mao, Z. Q. Hydrogen-a future clean energy in china. *Symposium on Hydrogen Infrastructure Technology for Energy and Fuel Applications*, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, (2003).
- [3] Nogués, F.S.; Royo, J. Ciclo Energías Renovables. *Jornadas de Biomasa*. Fundación CIRCE, (2002).
- [4] Schimieder, H.; Abein, J.; Boukis, N.; Dinjus, E.; Kruse, A.; Kluth, M.; Petrich, G.; Sadri, E.; Schacht, M. Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 17, pág. 145-153, (2000).
- [5] Kruse, A.; Gawlik, A. Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pág. 267-279, (2003).
- [6] Shaw, R.W.; Brill, T.B.; Clifford, A.A.; Echert, C.A.; Frank, E.U. Supercritical Water A Medium for Chemistry. *Chemical and Engineering News*, 23, pág. 26-9, (1991).
- [7] Holgate, H.; Meyer, J.; Tester, J. Glucose Hydrolysis and Oxidation in Supercritical Water. *AIChE Journal*, 41(3), pág. 637-48, (1995).
- [8] Yu, D.; Aihara, M.; Antal, M. J., Jr. Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water. *Energy & Fuels*, 7, pág. 574-577, (1993).
- [9] Sasaki, M.; Kabyemela, B.; Malaluan, R.; Hirose, S.; Takeda, N.; Adschiri, T.; Arai, K. Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13, pág. 261-268, (1998).

ANEXO IV: ARTÍCULO PUBLICADO EN CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL

Chemical Engineering Journal 152 (2009) 227–233



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej



Supercritical water oxidation of phenol with air. Experimental results and modelling

A. Fourcault^a, B. García-Jarana^b, J. Sánchez-Oneto^b, F. Marias^{a,*}, J.R. Portela^b

^a Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP), Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles, Université de Pau et des Pays de l'Adour – EA 1932, Rue Jules Ferry, B.P. 7511, 64 075 Pau Cedex, France

^b Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz), Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2008
Received in revised form 27 March 2009
Accepted 9 April 2009

Keywords:

Hydrothermal oxidation
Mathematical model
Tubular reactor
Experimental device

ABSTRACT

Hydrothermal oxidation is an efficient and clean way for the treatment of wastewater containing organic matter. Because of its specific properties, supercritical water ensures high conversion of a wide range of organic load in the presence of an oxidant. The purpose of this work is to develop a mathematical model for a continuous flow tubular reactor devoted to hydrothermal oxidation. This reactor has a low ratio diameter length with one air injection. The mathematical model is based on plug flow assumption. The governing equations are: momentum, mass, species and energy balances. According to this model, the profiles of temperature and concentration of chemical species are computed along the reactor. The numerical predictions of the model are compared to experimental profiles obtained in the case of supercritical oxidation of phenol. These comparisons show very good agreement.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Treatment of toxic and dangerous industrial wastes has become a very important topic for environmental protection. It is necessary to combine Chemistry and Environmental Engineering for searching new technologies for the disposal of toxic wastes. An important part of these industrial wastes are composed of water and are indexed as aqueous wastes. When their organic content is more than 1%, they are too concentrated to undergo a biological treatment, while, when it is less than 10%, their treatment by incineration is too expensive because it requires extra-gas.

Hydrothermal oxidation in supercritical water is an alternative way to dispose of these effluents. It mixes pressure and temperature like reaction activator: the pressure moves the reaction equilibriums between the phases, allowing an intimate contact between organic matter and oxidant, while the temperature increases the kinetics of the reactions according to the Arrhenius law. Depending on the operational conditions, the hydrothermal oxidation divides into two: wet oxidation and supercritical water oxidation. Wet oxidation, also known as wet air oxidation (WAO), refers to the process for oxidizing dissolved materials in liquid water with dissolved oxygen at high temperature. If operational conditions (temperature and pressure) are above the critical point of pure water (22.06 MPa, 647.13 K), the oxidation will become a supercritical water oxidation.

It is a high-efficiency thermal oxidation process able to dispose of a wide range of industrial and urban wastes. The main advantage of this technology is that the by-products of the process are not toxic. Indeed, carbon is oxidized into carbon dioxide, hydrogen into water while hetero-atoms are converted into mineral salts [1–5]. Moreover, this technology allows to recover an important part of the energy released by the exothermic reaction of oxidation.

Because of the high pressure conditions that prevail, it is very difficult to obtain physical data inside the reactor. A mathematical model can be an efficient way to tackle this problem. Indeed, once validated by comparisons with experiments, such a model can provide further data and especially data concerning the inner part of the reactor. Moreover, a validated model might be very useful for the scale up of supercritical reactors at industrial scale.

The aim of this paper is precisely to develop such a model. In some previous attempts [6–8], a methodology was developed in order to predict supercritical water oxidation of model compounds in different kinds of reactors developed at l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux. However, these models were developed in the specific case of oxidation with pure oxygen what could limit the scope of the modelling procedure. In this work, oxidation with air is addressed.

The *Supercritical Fluids Laboratory of the University of Cadiz* has developed an experimental apparatus, which is presented in a first part. This device is of tubular type and experiments were carried out using phenol as model compound. Then, in the second part, the model, which translates into mathematical formalism the physical and chemical processes occurring in the reactor, is presented.

* Corresponding author.

E-mail address: frederic.marias@univ-pau.fr (F. Marias).

Nomenclature

C_j	molar concentration of species j (mol m^{-3})
d	inner diameter of the reactor (m)
E_a	activation energy of oxidation reaction (J mol^{-1})
h	specific enthalpy of the reactive medium (J kg^{-1})
H	external heat transfer coefficient ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
L	total length of the reactor (m)
\dot{m}_{O_2}	mass flow rate of oxygen at injection (kg s^{-1})
M_k	molar weight of k (kg mol^{-1})
P	pressure of the reactive medium (Pa)
r_i	rate of reaction i ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
R_j	chemical reaction rate of species j ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S	cross sectional area of the reactor (m^2)
S_{energy}	volumetric source term of energy in Eq. (13) ($\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_{mass}	volumetric source term of mass in Eq. (5) ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
S_{mom}	volumetric source term of momentum in Eq. (7) ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$)
T	temperature of the reactive medium (K)
T_{ext}	external temperature (K)
u_{O_2}	velocity of oxygen at the injection point (m s^{-1})
w_{lost}	volumetric thermal power lost by the reactive medium to the surroundings (W m^{-3})
y_k	local mass fraction of species k
Greek symbols	
$\Delta_r H_i$	enthalpy of reaction i (J kg^{-1})
$\Delta \xi_j / \Delta x$	lineic pressure drop (Pa m^{-1})
μ	dynamic viscosity of the reactive medium (Pa s)
ρ	density of the reactive medium (kg m^{-3})
τ_{xj}	stress tensor in direction x linked to velocity gradient in direction j .

Finally, the comparison between the numerical prediction and the numerical results are presented, with a very good agreement.

The results presented in this paper are new as regards supercritical water oxidation: firstly, experiments are carried out in a new facility developed at the University of Cadiz, which uses air as the oxidant, and, secondly, those experimental results are compared to the numerical prediction of the mathematical model that was previously written [6]. The fact that the comparison shows very good agreement emphasizes the reliability of the above-mentioned model.

2. Experimental apparatus

Fig. 1 sketches the experimental apparatus of *Supercritical Fluids Laboratory of the University of Cadiz*. The SCWO pilot plant consists of a continuous flow tubular reactor and other additional elements.

The liquid feed is stored in a stirred tank to keep it homogeneous. Waste is pumped through a high pressure pump from the feed tank to the first heat exchanger devoted to liquids. The air is pressurized by a high pressure compressor and is introduced into a second heat exchanger. Both feed streams are separately preheated.

The pilot plant has a coaxial counter-current heat exchanger with a total length of 11.5 m. This heat exchanger is used to preheat the liquid feed with the reactor effluent excess energy. In this equipment the effluent of the reactor, at high temperature and pressure, flows through the internal pipe giving calorific power to the cold feed, which flows through the annular space between the two coaxial pipes.

The main equipment is the continuous flow reactor, which is made of stainless steel AISI 316L. The internal diameter is about 12.32 mm and the external diameter is about 19.05 mm. It consists in three 3/4 in. pipes, the length of each one is 2920, 2960 and 3000 mm, respectively; they are horizontal and connected by Hoke connections used for high pressure applications. Two vertical pipes with a length of 69.3 and 69.9 mm, respectively connect the three pipes. The total volume of the reactor is 1229.553 cm³. The inlet temperature in the reactor is around 400 °C and the outlet temperature can be raised up to 550 °C. In order to minimize the loss of the heat produced by the wastewater oxidation reactions, this reactor is surrounded by a thermal shield. When the reactor is used to determine kinetics data, it has to be isothermal. The reactor is not totally adiabatic; so we have to specify the heat loss coefficient by making a preliminary experiment with pure water. Seven thermocouples are placed along the reactor in order to measure the temperature profile generated in the reaction system.

The effluent of the reactor crosses the first heat exchanger, a coaxial counter-current heat exchanger for liquid feed, where the hot fluid goes through the internal tube and the cold fluid goes through the external tube. According to the calculations, the inlet and outlet temperatures are around 25 °C and 420 °C respectively for the cold fluid, and around 600 °C and 250 °C respectively for the hot fluid. The calorific power of the heat fluid is used to preheat the liquid feed stream. Then the effluent crosses a second coaxial counter-current heat exchanger, which is used to preheat the air feed. The characteristics of the heat exchanger for air are similar to the heat exchanger for liquid. The inlet and outlet temperatures of the air (cold fluid) are around 100 °C and 200 °C respectively, while the hot fluid goes in at 250 °C and goes out at 200 °C. Both heat exchangers are insulated so that this system can operate autothermally.

Once cooled, the effluent is depressurized by a back pressure regulator and the product stream is then separated into liquid and vapour phases in a gas-liquid separator.

In order to ensure that the temperature of the reactor effluent decreased below 50 °C, a multi-stage heat exchanger is used; it is refrigerated by water and the flow is controlled by an automatic valve.

To start up the pilot plant, it is necessary to increase the waste temperature before the reactor inlet to activate the oxidation reaction. So the pilot plant has an electric preheating system: resistors which are wound around the pipe where the liquid flows before going in the reactor. There are two kinds of resistors: the first one has a power of 1250 W and the second one has two units with a power of 3000 W each one. The total heating power is 7250 W.

The pilot plant is fully automated using the PLC and SCADA software developed by Schneider Electric. The automatic control system makes it possible to improve the performance and safety in the installation.

3. Mathematical modelling

The elaboration of the mathematical model describing the processes occurring within the supercritical water oxidation reactor is a complex task. Before deriving the governing equations it is necessary to discuss the assumptions on which it relies. This is the aim of the first part of this section. Secondly, the mathematical model is derived using mass, momentum, energy and chemical species balances. The main steps of the solving procedure are then explained.

3.1. Assumptions

Because of the high water content (more than 70%) inside the reacting medium and according to previous work [6–8] the reacting medium is assumed to be pure water. Thus thermo dynamical prop-

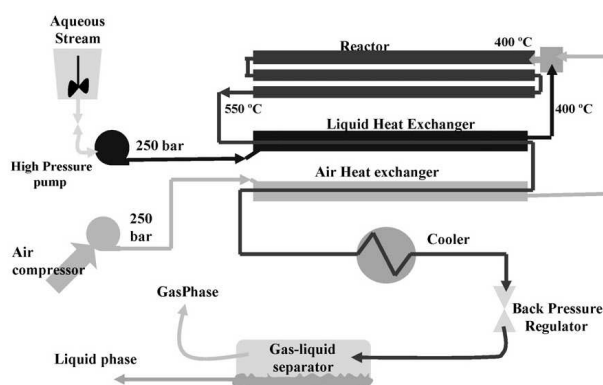


Fig. 1. Sketch of the Cadiz University Super Critical Water Pilot Plant.

erties of the medium are computed from the IAPWS formulation for pure water [9].

So the first assumption is:

A1: Thermodynamical properties (specific enthalpy, density) of the reacting medium are assumed to be equal to pure water properties.

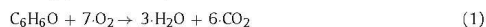
The second assumption (which is closed to the first one) is relative to the transport properties of the reacting medium. Indeed, with the same justification than assumption A1, we postulate:

A2: Transport properties (thermal conductivity, density and viscosity) of the reacting medium are equal to pure water properties.

Given the general operating conditions (temperature at inlet is above 400 °C, pressure is 25 MPa and the mass flow rate is above 10 kg h⁻¹), the Reynolds's number at the entrance of the reactor can be estimated: $Re = 2.5 \times 10^4$. Thus turbulence inside the reactor is expected to be fully developed and this is the reason why we assume a plug flow mode of operation for this reactor. Moreover, this study is devoted to the stationary mode of operation. Thus the state variables of the system are one-dimensional. This leads to the third assumption:

A3: In stationary mode of operation, the system under study is considered as one-dimensional.

In this study, the choice has been made to focus on phenol as a possible model waste. A complete description of the oxidation of this species would require a detailed chemical mechanism including a lot of intermediate species. However, for high computation efficiency reasons, the reaction mechanism is lumped into the following global one step reaction



A4: The chemical oxidation of phenol is described as a one step global reaction.

From the kinetics point of view we expect the rate of reaction to be dependent upon the temperature as postulated by Arrhenius. Moreover, we assume that this rate depends on the local concentrations of waste and oxygen. Thus, the rate of reaction is expressed as follows:

A5:

$$r = k^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot C_{C_6H_6O}^m \cdot C_{O_2}^n \quad (2)$$

In Eq (2), k^0 stands for the pre-exponential factor of Arrhenius law, E_a for the activation energy of reaction (1) while $C_{C_6H_6O}$ and

C_{O_2} represent respectively the local concentration of phenol and oxygen. m and n stands for the order with respect to waste and oxygen. In order to give insights into the importance of this set of parameters, two of them will be tested in this paper [10,11].

Although the whole apparatus is thermally insulated, it is obvious that thermal losses exist. They have to be taken into account into the energy balance of the reactor. To compute these losses, we assume that at each location of the reactor, a specific heat flux is lost according to Newton's law for heat transfer. For convenience, we relate this external specific heat flux to a volumetric power lost by the reacting medium.

A6: The volumetric power lost by the reactor by thermal losses is expressed as:

$$w_{lost} = \frac{H}{d}(T - T_{ext}) \quad (4)$$

In this expression, H stands for the overall heat transfer coefficient with the surroundings, d the inner diameter of the reactor, and T and T_{ext} stand respectively for the local temperature and the external temperature.

Because of turbulence phenomena, some important mechanisms exist that might increase the rate of transport of species and energy under gradients of concentration and temperature respectively. However, because of the high value of the ratio L/d we assume the axial diffusion of species to be negligible with respect to the convective process [12]. Assuming further that Lewis's number equals unity, we draw the same conclusion for thermal transport processes.

A7: Axial diffusions of species and energy are negligible.

As it has been pointed out in the introduction, one of the main advantages to use supercritical water is that air is completely miscible within the reacting medium. Because everywhere in the reactor supercritical conditions prevail, because the process operates under turbulent conditions and because of the small diameter of the injector, we assume that

A8: Air is instantaneously and completely mixed with the reacting medium once it is injected in the reactor.

3.2. Governing equations

One of the aims of a mathematical model is to provide more information than experimental results can yield. For example, in our case, we expect the model to be able to describe the evolution of species concentration as well as the temperature along the reactor.

In order to obtain such information, we need to write some mathematical equations that translate physical and chemical phenomena into mathematical formalism. Basically, these equations postulate that in stationary mode of operation, mass, species, momentum and energy are conserved over a control volume of our choice.

In the following paragraph we show the governing equations in their “derivative” form inside each of the three reactors.

Total mass conservation

$$\frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \tag{5}$$

where ρ stands for the local density of the mixture and u for its velocity. This equation states that within the reactor mass is neither created nor disappeared.

Momentum conservation

As it has been quoted into assumption A3, we consider the system as one-dimensional. However, a complete formulation of the momentum equation should include a two-dimensional formulation of this equation because of shear stress at the wall of the reactor. Indeed, this shear stress results in high radial gradients at this location. Thus the momentum balance is written as follows:

$$\frac{\partial \rho u u}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} \tag{6}$$

where P stands for the local pressure of the reacting medium, and τ_{xy} for the stress tensor, in direction x , linked to a gradient of velocity in the direction y .

Moreover, in turbulent mode of operation, the stress tensor should include the Reynolds’s stress tensor and an appropriate model to compute it. This would drastically complicate the mathematical description of the process. Thus, the choice that has been made here is to compute the divergence of the stress tensor as the local pressure drop over the control volume under consideration. This computation has been done according to Churchill’s correlation, valid for any Reynolds’s number [13]. The resulting balance equation is then

$$\frac{\partial \rho u u}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{\Delta \xi}{\Delta x} \tag{7}$$

where $\Delta \xi / \Delta x$ represents the local linear pressure drop inside the reactor.

Species conservation

We use the classical formulation of chemical engineering to describe the chemical reaction. Indeed if a set of species $J = \{1, 2, \dots, j, \dots, N_{sp}\}$ is submitted to a set of chemical reactions $I = \{1, 2, \dots, i, \dots, N_{reac}\}$, the total chemical reaction rate R_j (on a mass basis) of a species j is linked to the rate of reactions according to

$$R_j = M_j \sum_{i=1}^{N_{reac}} \partial_{i,j} r_i \tag{8}$$

where $\partial_{i,j}$ stands for the stoichiometric coefficient of species j in reaction i and M_j for the molar weight of species j . Given this formalism, the species balance can be written as

$$\frac{\partial u \cdot \rho y_j}{\partial x} - R_j = 0 \tag{9}$$

where y_j stands for the mass fraction of species j .

Energy conservation

Following the formalism used to derive the divergence of the stress tensor, one is able to compute the dissipation (both viscous and turbulent) as [14]:

$$\Phi = u \frac{\Delta \xi}{\Delta x} \tag{10}$$

Then the balance of energy over the control volume is expressed as:

$$\frac{\partial \rho u h}{\partial x} = u \frac{\Delta \xi}{\Delta x} + u \frac{\partial P}{\partial x} - w_{lost} - \sum_{i=1}^{N_{reac}} r_i \Delta_r H_i \tag{11}$$

where $\Delta_r H_i$ stands for the standard heat of reaction i , and h for the enthalpy to weight of the medium.

Models for density, enthalpy to weight and viscosity:

Then, one needs to write equations for the computation of density, viscosity and enthalpy. These equations stem from the IAPWS formulation for pure water [9] (see assumption A1) and they are written as:

$$\rho = \rho_m(P, T) \tag{12}$$

$$h = h_m(P, T) \tag{13}$$

$$\mu = \mu_m(P, T) \tag{14}$$

3.3. Boundary conditions

Boundary conditions are required at the input of the reactors. Indeed, because of the assumption A8 (instantaneous mixing of air with the supercritical fluid) the conditions prevailing at the input of the reactor are computed using a balance on an adiabatic, completely stirred tank reactor defining the injector.

If we denote $h_0, P_0, T_0, \rho_0, u_0, y_{j,0}$ and h_0 the conditions prevailing at the output of the preheater, $P_{in}, T_{in}, \rho_{in}, u_{in}, y_{j,in}$ and h_{in} the effective conditions at the input of the reactor under consideration, and \dot{m}_{air}, u_{air} and h_{air} the mass flow rate, velocity and enthalpy of air at the injector, then we write:

- **Mass balance**

$$U_{in} = \frac{\rho_0 u_0 S + \dot{m}_{air}}{\rho_{in} S} \tag{15}$$

- **Enthalpy balance**

$$h_{in} = \frac{\rho_0 u_0 h_0 S + \dot{m}_{air} h_{air}}{\rho_{in} u_{in} S} \tag{16}$$

- **Oxygen balance**

$$y_{O_2, in} = \frac{\rho_0 u_0 y_{O_2, 0} S + y_{O_2, 0} \dot{m}_{air}}{\rho_{in} u_{in} S} \tag{17}$$

- **Nitrogen balance**

$$y_{N_2, in} = \frac{\rho_0 u_0 y_{N_2, 0} S + y_{N_2, 0} \dot{m}_{air}}{\rho_{in} u_{in} S} \tag{18}$$

- **Species balance (except oxygen and nitrogen)**

$$y_{j, in} = \frac{\rho_{out} u_{out} y_{j, out}}{\rho_{in} u_{in}} \tag{19}$$

- **Momentum balance**

$$P_{in} = \frac{(\rho_0 u_0^2 + P_0) S + \dot{m}_{O_2} u_{O_2}}{S} - \rho_{in} u_{in}^2 \tag{20}$$

In the above expressions, S stands for the cross sectional area of the tubular reactor.

Models for density, enthalpy to weight and viscosity:

$$\rho_{in} = \rho_m(P_{in}, T_{in}) \tag{21}$$

$$h_{in} = h_m(P_{in}, T_{in}) \tag{22}$$

$$\mu_{in} = \mu_m(P_{in}, T_{in}) \tag{23}$$

Table 1
Operating parameters used for the evaluation of h_{ext} .

Inlet Pressure (MPa)	Flow rate of waste (l h ⁻¹)	Mass fraction of phenol	Mass fraction of water	Temperature of waste (°C)	Flow rate of air (g min ⁻¹)	Temperature of air (°C)
25	10.58	0	1	450	66.36	180

Modelling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds.

Table 2
Review of kinetics parameters for oxidation of phenol from literature.

k^o (mol l ⁻¹) ⁻¹ s ⁻¹	E_a (kJ mol ⁻¹)	m	n	References
$10^{1.34 \pm 0.77}$	39.2 ± 10.7	1	0	[10]
22 ± 9	39.6 ± 6	1	0	[11]

Modelling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds.

3.4. Solving

The mathematical system under consideration is composed of 7 ordinary differential equations (total mass, momentum, energy, CO₂, O₂, N₂, phenol conservation) and 3 algebraic equations (model for enthalpy, density and viscosity of the mixture). Such a system cannot be directly fed to a computer to get the proper solution. Thus the choice has been made here to discretize the differential equations in order to get a purely algebraic system. Among the discretization methods, the finite volume method [15] is very attractive because the balance equations are satisfied over each control volume that constitutes the mesh. That is why we have derived the algebraic equations according to the divergence formulae:

$$\int_v \text{div}(\vec{\phi}) dV = \oint_s \vec{\phi} \cdot d\vec{S} \quad (24)$$

where $\vec{\phi}$ stands for any vectorial data.

In our case the oxidation reaction is very fast, and mainly takes place near the injection of air.

This stiffness of the systems requires an appropriate meshing in order to make the mathematical system more stable. For this reason, we have chosen a grid with a step size following a geometrical common ratio from the injector to the output:

$$\Delta x^{i+1} = q \Delta x^i \quad (25)$$

where Δx^i stands for the size of the control volume number i (Fig. 2).

To conclude with the finite volume method, one needs to add an interpolation scheme allowing to define the state variables at the surface of the control volume as functions of the state variables inside the surrounding control volume. Because of its better stability, we have chosen the upwind scheme for interpolation.

Finally, the algebraic system obtained after discretization is solved using Newton–Raphson's method for algebraic systems of non-linear equations.

4. Results

In this section, we present the results of specific experiments obtained from both the experimental and numerical point of view.

Table 3
Operating parameters used for each experiment.

Experiment number	Inlet pressure (MPa)	Flow rate of waste (l h ⁻¹)	Phenol concentration (g l ⁻¹)	Temperature of waste (°C)	Flow rate of air (kg s ⁻¹)	Air in excess (%)	Temperature of air (°C)
1	25	12.5	5	450	3.69	484.16	200
2	25	9.98	10	500	3.32	292.7	200

Modelling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds.

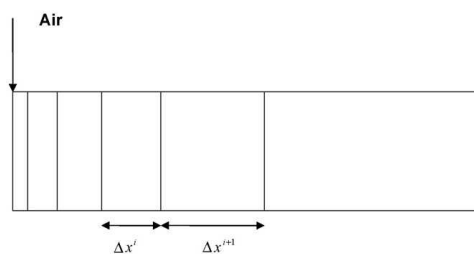


Fig. 2. Illustration of the adaptive mesh used for the discretization of differential equations.

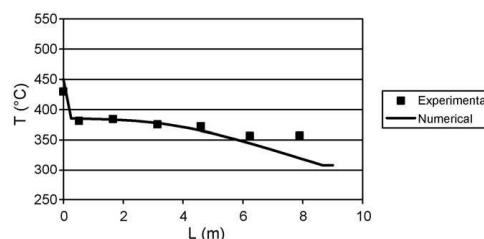


Fig. 3. Determination of the convective external heat transfer coefficient.

Nevertheless, the mathematical model requires a value of the convective heat transfer featured in Eq. (4). That is why, as a preliminary result, we present an analysis that allows the prediction of thermal losses of the device.

4.1. Determination of the convective external heat transfer coefficient

The value of this global coefficient (*i.e.* the thermal losses) is computed from a test with pure water, in the absence of chemical reaction and oxygen supply. This is a way to estimate the heat transfer between the experimental apparatus and the surroundings. These experimental tests were carried out in our experiments conditions. The operating data are summed up in Table 1 for the chosen experiment, and the temperature profile obtained is represented in Fig. 3. This temperature profile is compared with the one obtained by numerical predictions. The best results are obtained with a value of the global heat transfer coefficient of $30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

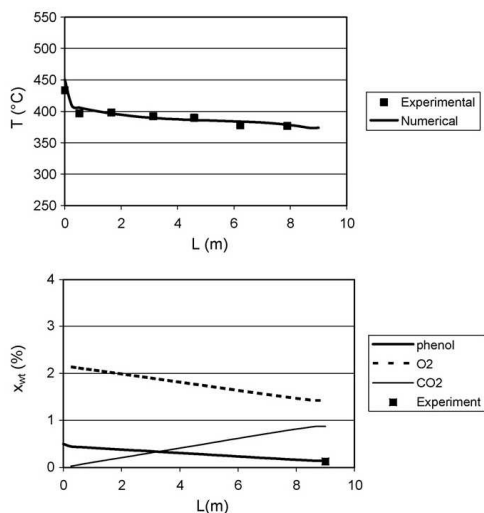


Fig. 4. Comparison between experiments and numerical predictions for temperature profile and conversion ratio, experiment 1, kinetic data from [10].

4.2. Oxidation of phenol

The supercritical oxidation of phenol has been chosen for the comparison between experiment and numerical prediction. Indeed this compound can be preheated above the critical temperature of pure water without being damaged. Moreover, some studies have already been performed on this compound and on the same experimental design in order to determine kinetic data [6,7]. The authors published their kinetic results with a range of uncertainty. For our simulations, we have chosen to compare two kinetic data. Table 2

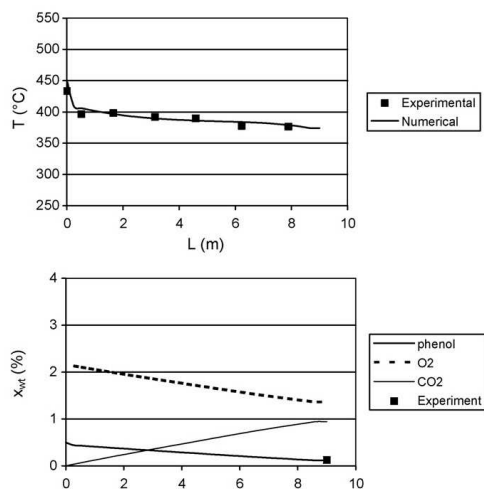


Fig. 5. Comparison between experiments and numerical predictions for temperature profile and conversion ratio, experiment 1, kinetic data from [11].

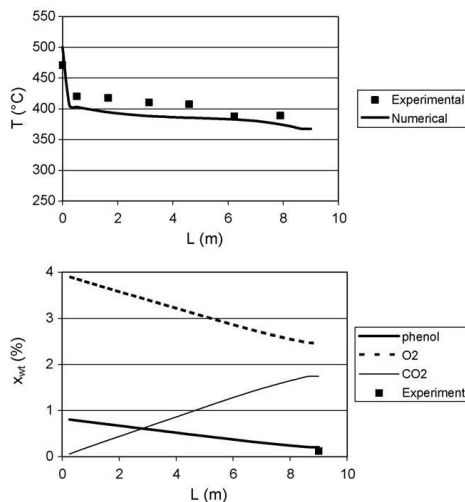


Fig. 6. Comparison between experiments and numerical predictions for temperature profile and conversion ratio, experiment 2, kinetic data from [10].

summarises these kinetic data (in terms of energy of activation, E_a , as well as pre-exponential factor, k_0).

These values have been chosen for they have already been estimated in our operating conditions. Because the experimental device can only provide temperature profile, we have chosen this particular state variable to make the comparison between experiments and simulations. Two experiments are presented here. Table 3 resumes the operating conditions of each experiment.

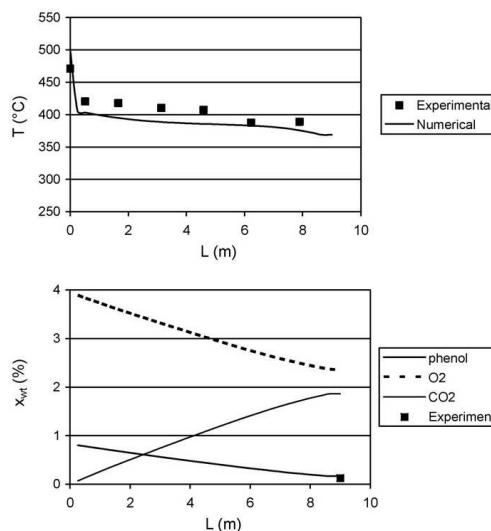


Fig. 7. Comparison between experiments and numerical predictions for temperature profile and conversion ratio, experiment 2, kinetic data from [11].

Figs. 4 and 5 show the comparisons of the temperature and conversion ratio between experiments and simulations for the first experiment, while Figs. 6 and 7 show the same comparisons for the second experiment.

From the experimental point of view, these Figures prove that the phenol oxidation process is valuable.

From the validation point of view, we can see that the numerical predictions fit quite well the experimental results. Numerical temperature profiles cohere with the experiments, and at the output, the conversion ratios obtained in numerical and experimental cases are the same (error is between 3 and 10%). Both kinetics data give basically the same results. Given the good prediction of the temperature profile inside the reactor, we assume the model to be validated. In our operating conditions both kinetic data are useable.

5. Conclusion

A mathematical model for the oxidation of organic compounds into supercritical water has been presented in this paper. This model relies on several assumptions that have been discussed in a devoted section. This model is based on the conservation of total mass, chemical species, momentum and energy written in steady state mode of operation. It allows the prediction of temperature and species profiles what give a detailed description of the phenomena occurring within the reactor. The results of this model have been compared to experimental data coming from Cadiz University facilities, in the case of phenol oxidation. As it has been discussed the numerical prediction highly depends upon the physical properties in a supercritical medium. Here enthalpy, viscosity and density should have been calculated with mixing laws and equation of state valuable for supercritical mixing. However, this model gives excellent prediction of the temperature profile along the reactor. This indicates that the different assumptions that have been formulated are valid. Thus this model can be used in order to give more infor-

mation than the experimental apparatus can yield, as well as for the scaling up of supercritical water oxidation reactors.

References

- [1] M. Bermejo, M. Cocero, Supercritical water oxidation: a technical review, *AIChE Journal* 52 (2006) 3933–3951.
- [2] F. Cansell, P. Beslin, B. Berdeu, Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes, *Environmental Progress* 17 (1998) 240–245.
- [3] A. Kruse, E. Dinjus, Hot compressed water as reaction medium and reactant: properties and synthesis reactions, *Journal of Supercritical Fluids* 39 (2007) 362–380.
- [4] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier, F. Cansell, Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment, *ChemSusChem* 1 (2008) 486–503.
- [5] J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Amellini, P.A. Webley, W.R. Killilea, G.T. Hong, H.E. Barner, Supercritical water oxidation technology. Process development and fundamental research, in: *ACS Symp. Ser.*, vol. 518, 1993, pp. 35–76.
- [6] S. Vielcazals, D. Mateos, J. Mercadier, F. Marias, C. Marraud, M. Bottreau, F. Cansell, Modelling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds, *AIChE Journal* 52 (2006) 1–8.
- [7] F. Marias, F. Mancini, F. Cansell, J. Mercadier, Hydrothermal oxidation treatment of solid particles between 250°C and 350°C. Modelling and experiments, *Journal of Supercritical Fluids* 41 (2007) 260–265.
- [8] J. Mercadier, F. Marias, S. Vielcazals, F. Mancini, M. Bottreau, F. Cansell, Supercritical water oxidation of organic compounds. Experimental and numerical results. Estimation of kinetic parameters, *Environmental Engineering Science* 24 (2007) 1395–1404.
- [9] W. Wagner, A. Kruse, The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic properties and supplementary equations for other properties, in: *Properties of Water and Steam*, Springer, 1998.
- [10] J.R. Portela, E. Martínez de la Ossa, Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol, *Chemical Engineering Journal* 81 (2001) 287–299.
- [11] D. Mateos, J.R. Portela, J. Mercadier, F. Marias, C. Marraud, F. Cansell, New approach for kinetic parameters determination for hydrothermal oxidation reaction, *Journal of Supercritical Fluids* 34 (2005) 63–70.
- [12] J. Villermaux, *Génie de la réaction chimique- concept et fonctionnement des réacteurs*, Tec&Doc-Lavoisier, 1993.
- [13] I.E. Idel'cik, *Memento des Pertes de Charge*, Editions Eyrolles, 1986.
- [14] Chassaing P, *Mécanique des fluides – Eléments d'un premier cours*, collection Polytech, Ed. Cepaduc, 1993.
- [15] V.S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Taylor & Francis, 1980.

