



## **DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS**

**Abel Toscano Soto**

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

TESIS DOCTORAL

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN  
IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS.

# DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS.

ABEL TOSCANO SOTO



TESIS DOCTORAL  
2020



UNIVERSITAT  
ROVIRA I VIRGILI

ABEL TOSCANO SOTO

2020

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto



Generalitat  
de Catalunya  
Departament  
d'Empresa  
i Coneixement  
**Secretaria  
d'Universitats  
i Recerca**

*“Amb el suport del Pla de Doctorats Industrials de la Secretaria  
d'Universitats i Recerca del Departament d'Empresa i Coneixement de  
la Generalitat de Catalunya”*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

**Abel Toscano Soto**

**DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y  
REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA  
INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS**

Tesis doctoral  
Supervisada por:

**Dr. Francisco Medina Cabello**

Departament d'Enginyeria Química



**UNIVERSITAT ROVIRA i VIRGILI**

Tarragona (Spain)

2020

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto



## UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA  
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA QUÍMICA  
Av. Països Catalans, 26, 43007, Tarragona (Espanya)  
Tel. +34 977 55 96 03/04 Fax +34 977 55 96 21  
e-mail: [secdeg@etseq.urv.es](mailto:secdeg@etseq.urv.es)  
[http:// www.etseq.urv.es/DEQ/](http://www.etseq.urv.es/DEQ/)

HAGO CONSTAR que el presente trabajo, titulado “Diseño de un sistema de dos etapas para el tratamiento y revalorización in situ de efluentes procedentes de la industria del petróleo y gas”, que presenta Abel Toscano Soto para la obtención del título de Doctor, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departamento Ingeniería Química de esta universidad.

---

Tarragona, 24 de Noviembre del 2020

El director de la tesis doctoral

Dr. Francisco Medina Cabello

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más profunda e inmensa gratitud a todos aquellos que han hecho posible que esta tesis vea la luz, así como también a todos aquellos que han formado y han llegado a mi vida para aportar, porque esta tesis está hecha de pedacitos de ellos.

Me gustaría empezar nombrando a los amigos que siempre están, sea cual sea el momento, sea cual sea el lugar, ellos siempre están. A Alberto, Cristian, David, Jordi, Luis, Paco, Toni, gracias por los buenos ratos, me dais vida.

Me gustaría también nombrar a los amigos que siguen estando, a pesar de no recordar desde cuando están y alguno que ya no está y sin embargo, sigue estando. A ellos, que son como mis hermanos, Antolín, Fany, Javi y Jose, gracias por crearme recuerdos de esos que alborotan el alma.

Agradezco a los miembros del grupo de investigación CATHETER, Silvia, Hande, Raiana, Alberto, Aziz y Richard por su colaboración y ayuda siempre que lo he necesitado. Especial mención y agradecimiento a Vanessa y Sandra de la empresa APLICAT, a las que la vida laboral me ha unido desde tiempos inmemorables y ya no puedo recordar las veces que me han ayudado. Especial mención también merece Francisco, por darme la oportunidad de enfrascarme en esta larga historia bajo su supervisión.

Gracias a Henrik, por su apoyo en todo este tramo final de la tesis. Sin duda, un gusto haberte conocido.

Aunque algunos hayan volado lejos y ya no formen parte de este grupo de investigación, sin duda merecen mi más que sincera gratitud por su amistad, Mayra, Enrique y Llorenç, tres grandes que llegarán tan lejos como ellos quieran llegar.

No me gustaría olvidarme del grupo tan bonito que hemos formado para el ritual del café, Ana, Esther, Margarita, Sandra y Susana. A esta última, quiero darle las gracias especialmente, por aguantarme y sacarme de los apuros siempre en tiempo récord, eres la mejor.

Mención de honor, merece una persona que desde que llegue aquí como becario, allá por el año 2006, se convirtió en un verdadero mentor y el paso de los años lo ha convertido en más que un amigo, un hermano mayor. El mundo, debería estar lleno de gente como él, nunca encontraré las palabras para agradecerle todo lo que hizo, hace y sin lugar a dudas, hará por mí. Larga vida a Antón!

Con el paso del tiempo, uno entiende que la vida pone en tu camino a personas que no esperabas y sin embargo llegan para quedarse eternamente. Esas bonitas personas que llegan para ayudar, para apoyar y sin duda para hacer la vida más feliz. Pep, María, gracias por llegar.

Jamás podré agradecer a mis padres Felipe y Antonia, todo lo que han hecho por mí, a ellos que les debo la vida, no puedo más que rendirles pleitesía y confesarles mi amor eterno. A mí 'hermana' Rebeca, que, aunque la distancia no nos permita estar siempre en contacto, siempre te siento cerca. Gracias por todos estos años dando luz a mi hermano Felipe, el cual, sin duda, puede ser considerado como el mejor hermano mayor del mundo, a buen seguro uno de los mejores regalos de mi vida. ¡Os quiero a rabiar!

Para finalizar, me gustaría hacer especial mención a mi pequeño gran mundo, a los que amo de forma profesa y sin los que ya, no imagino mi futuro. A Homero y Gala, mi fiel compañero y mi conexión infinita, que llegaron sin demanda a mi vida y de mí ya nada los podrá separar. A Valeria, mi debilidad, mi pequeña gran revolución, que desde que llegaste me hiciste perder la cordura. A Jon, que aún no has llegado y ya clamo por vivir mil y un momentos de amor junto a ti y como no... A la persona que da magia a este mundo, a ella que llegó con sigilo y sin premura y se quedó para darme felicidad imperecedera. A Stela, gracias por existir, por resistir y sobre todo gracias por regalarme nuestro pequeño gran mundo. T'estimu!

## **ESTRUCTURA Y OBJETIVOS DE LA TESIS**

### ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente tesis, tiene como pilar básico dar sentido al concepto de investigación y desarrollo (**I+D**), emprendiendo trabajos originales con la finalidad de adquirir conocimientos científicos y técnicos nuevos para el desarrollo final de un prototipo.

Esta tesis, enmarcada en el proyecto Europeo Integroil (Horizon 2020), trata de ofrecer una solución óptima y novedosa a un problema global como es el tratamiento de efluentes industriales procedentes de la industria del petróleo y el gas, a través de 5 capítulos estructurados de la siguiente manera.

Mediante el presente apartado, el lector podrá adquirir una visión global del contenido presente en la tesis según su estructura, además de entender cuál es el objetivo principal y específico de la misma.

En el **capítulo 1**, se presenta una breve introducción sobre la problemática mundial del agua en relación con el abastecimiento y el acceso a este recurso, además de identificar los principales contaminantes que provocan el problema, así como sus orígenes. En el capítulo, se hace especial énfasis a la influencia que el sector industrial tiene en la contaminación del agua, especialmente la industria del petróleo y gas (O&G). Además, en este capítulo, se introduce el concepto del proyecto Integroil (Horizon 2020) y de qué forma la empresa Aplicat y la Universidad Rovira i Virgili han estado involucradas en el mismo.

El **capítulo 2**, muestra los principales tratamientos de la materia orgánica, así como una clasificación de los mismos basada en su aplicación práctica.

El concepto de I+D toma especial relevancia en los capítulos 3 y 4, dónde el **capítulo 3**, centrado en el apartado de la investigación, se estructura en 4 apartados diferenciados. El primero, hace referencia a la eliminación de

la materia orgánica mediante el proceso de adsorción y la caracterización de los diferentes tipos de agua, según el sector de procedencia dentro de la industria del petróleo y gas. El segundo apartado, muestra las pruebas realizadas a nivel de laboratorio con el objetivo principal de hallar un catalizador óptimo para la adsorción de la materia orgánica de residuos procedentes de la industria del petróleo y el gas. Finalmente, los apartados tercero y cuarto, están destinados a la ejecución de las diferentes pruebas de validación a nivel de laboratorio del proceso propuesto, completando así el estudio de investigación.

El **capítulo 4**, plasma los conocimientos científicos y técnicos adquiridos durante la fase de investigación, mediante el desarrollo de un prototipo a escala industrial. El contenido del capítulo, muestra el diseño al detalle del prototipo, así como las pruebas realizadas en un entorno real de la industria del petróleo y el gas, para dos escenarios diferentes. (*Upstream Y Downstream*)

Finalmente, el **capítulo 5** muestra las principales conclusiones extraídas del estudio presente.

## OBJETIVOS DE LA TESIS

Cómo ya se ha comentado anteriormente, la presente tesis tiene como objetivo principal ofrecer una solución óptima y novedosa a un problema global como es el tratamiento de efluentes industriales procedentes de la industria del petróleo y el gas.

Para la consecución del objetivo principal, se han definidos objetivos específicos ligados a los conceptos de investigación y desarrollo, los cuales permitirán alcanzar con éxito el objetivo principal.

Aunque la investigación, se integra en todo el proceso ayudando a definir el problema y perfilar mejores soluciones a lo largo de todo el estudio, es en el capítulo 3 dónde se trata de dar soluciones a los objetivos específicos y relacionados con este campo. La fase de investigación, tiene como objetivo principal el desarrollo de una técnica novedosa que dé solución al problema de la contaminación por materia orgánica, de las aguas residuales procedentes de la industria del petróleo y el gas. Para el desarrollo de una técnica de tratamiento de las aguas residuales, será necesario en primera instancia obtener un catalizador exitoso, que posea una alta capacidad de adsorción para la primera etapa de adsorción de materia orgánica, a la vez que contribuya a la óptima oxidación de la materia orgánica en la segunda etapa del proceso.

Una vez hallado el catalizador óptimo para el proceso, serán objetivos claves para el campo de desarrollo y diseño de un prototipo para el tratamiento de las aguas, el estudio de la capacidad de adsorción del catalizador, la influencia de la matriz de las aguas residuales en la adsorción de la materia orgánica y la determinación del tiempo de residencia necesario para un correcto diseño del reactor del prototipo.

Finalmente, una vez alcanzados los objetivos previamente definidos en la etapa de investigación, será necesario afrontar los objetivos relacionados con el campo de desarrollo del producto. Estos, se pueden dividir en dos grupos claramente diferenciados, el primero de ellos, tiene como fin, el diseño y desarrollo íntegro de un prototipo basado en los conceptos

adquiridos en la fase de investigación previa. El segundo grupo de objetivos, será la obtención de resultados que se correspondan con los resultados obtenidos en la fase de investigación y justifiquen completar un escalado exitoso.

<b>1.</b>	<b>PROBLEMÁTICA MUNDIAL DEL AGUA.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.</b>	<b>LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2.</b>	<b>LA INDUSTRIA DEL O&amp;G .....</b>	<b>5</b>
1.2.1.	Upstream.....	6
1.2.2.	Downstream.....	9
<b>2.</b>	<b>TRATAMIENTOS DE LA MATERIA ORG. EN AGUAS RESIDUALES. ....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.</b>	<b>METODOS NO DESTRUCTIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1.1	Tecnología de membranas .....	20
2.1.2	Extracción líquido-líquido.....	22
2.1.3	Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes) .....	23
2.1.4	Desorción (Stripping).....	25
<b>2.2.</b>	<b>METODOS DESTRUCTIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.2.1	Tratamiento Biológico .....	26
2.2.2	Oxidación química .....	27
2.2.2.1.	Incineración.....	27
2.2.2.2.	Oxidación húmeda catalítica y no catalítica. (CWAO, WAO).....	27
2.2.2.3.	Oxidación húmeda supercrítica (SCWO). .....	28
2.2.2.4.	Procesos avanzados de oxidación. ....	29
<b>3</b>	<b>INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>ADSORCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA. ....</b>	<b>36</b>
3.1.1	Produced Water (PW) .....	39
3.1.2	Refinery Wastewaters (RW) .....	44
<b>3.2</b>	<b>CATALIZADOR .....</b>	<b>47</b>
3.2.1	Elección del catalizador .....	47
3.2.2	Propiedades del catalizador .....	50
<b>3.3</b>	<b>PRIMERA ETAPA: ETAPA DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>54</b>
3.3.1	Estudio de la capacidad de adsorción del GAC .....	54
3.3.2	Estudio del tiempo de equilibrio .....	55
3.3.3	Estudio de la influencia de la matriz de las aguas en la adsorción.....	57
3.3.4	Isotermas de adsorción .....	61
3.3.5	Determinación del tiempo de residencia .....	65
<b>3.4</b>	<b>SEGUNDA ETAPA: ETAPA DE REGENERACIÓN.....</b>	<b>69</b>
3.4.1	Vida útil del catalizador .....	69

3.4.2	Pruebas de regeneración .....	78
3.4.2.1	Regeneración por microondas .....	79
3.4.2.2	Regeneración por ozono .....	79
3.4.2.3	Resultados y discusión .....	81
<b>4</b>	<b>DESARROLLO .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1</b>	<b>DISEÑO PROTOTIPO .....</b>	<b>92</b>
4.1.1	Materiales .....	92
4.1.1.1	Equipos y tuberías .....	92
4.1.1.2	Juntas y sellos .....	94
4.1.2	Electricidad .....	94
4.1.3	Atmosferas explosivas .....	96
4.1.3.1	Clasificación de áreas .....	96
4.1.3.2	Clasificación de equipos .....	97
4.1.4	Diagrama de proceso .....	100
4.1.5	PID del proceso. ....	102
4.1.5.1	Etapa de adsorción .....	104
4.1.5.2	Etapa de regeneración. ....	106
4.1.5.3	Elementos principales del prototipo .....	110
4.1.5.4	Conexiones hidráulicas y neumáticas .....	126
4.1.6	Implantación del skid. ....	128
4.1.6.1	Alzado .....	128
4.1.6.2	Planta .....	130
4.1.7	Dimensiones y pesos .....	132
4.1.8	Servicios .....	132
4.1.9	Sistema de control .....	133
4.1.9.1	Instrucciones de operación .....	135
4.1.9.2	Enclavamientos .....	143
<b>4.2</b>	<b>UPSTREAM .....</b>	<b>144</b>
4.2.1	Localización .....	144
4.2.2	Caracterización de la Produced Water .....	145
4.2.3	Objetivos .....	146
4.2.4	Resultados .....	146
<b>4.3</b>	<b>DOWNSTREAM .....</b>	<b>156</b>
4.3.1	Localización .....	156
4.3.2	Caracterización del agua de refinería (RW) .....	156
4.3.3	Objetivos .....	160
4.3.4	Resultados .....	160
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>175</b>

# CAPÍTULO

# 1



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

<b>1.</b>	<b>PROBLEMÁTICA MUNDIAL DEL AGUA.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.</b>	<b>LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2.</b>	<b>LA INDUSTRIA DEL O&amp;G .....</b>	<b>5</b>
1.2.1.	Upstream.....	6
1.2.2.	Downstream.....	9

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

## 1. PROBLEMÁTICA MUNDIAL DEL AGUA.

El problema de abastecimiento y acceso al agua es actualmente y sin lugar a dudas un problema de consideración a nivel global. Según informes recientes, más de 2000 millones de personas carecen de acceso a agua potable y lo que es aún peor, más del doble no cuentan con acceso a servicios de saneamiento seguro. Este destacado problema y el acelerado crecimiento de la población mundial, provocará que la demanda de agua aumente en casi un tercio en tan solo 30 años[1], lo que comportará, que el planeta precise de nuevas técnicas de gestión de los recursos de agua existentes.

Cabe destacar, que el monto total de agua consumida mundialmente, no tiene como único origen el agua usada para consumo y aseo personal por parte de la población, sino que la producción de cualquier bien, agrícola o industrial produce también un consumo intrínseco. Asociada a esta premisa, según las FAO, se estima[2] que un 70% del agua consumida a nivel mundial, pertenece al uso que se le da a este recurso en agricultura, un 10% pertenece al uso para abastecimiento humano y un 20% se asocia al consumo en la industria. Sin embargo, en naciones industrializadas, las industrias consumen en muchas ocasiones más del doble del agua usada para consumo humano. Bélgica, por ejemplo, usa alrededor del 80% de su agua en la industria.

Es por tanto en ciudades industrializadas, como Bélgica, dónde la productividad industrial del agua (relación entre el valor del agua que se utiliza y el valor de la producción industrial obtenida con dicha agua) toma vital importancia como indicador general de rendimiento en el uso de este recurso. No obstante, la productividad industrial del agua no es el único factor que influye en la problemática de abastecimiento y acceso al agua, ya que existe un importante problema derivado del propio uso del agua y que debe frenarse con celeridad. La contaminación del agua, supone uno

de los mayores problemas en la lucha por garantizar un futuro donde el acceso al agua de buena calidad sea mucho más factible.

## 1.1. LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La optimización del abastecimiento de agua, de la salubridad y de la gestión de los recursos hídricos es una cuestión que preocupa en países de todo el mundo, debido a que estos factores están estrechamente vinculados con la calidad de la salud pública. Además, la calidad del agua potable y la fácil accesibilidad, puede en muchas ocasiones llegar a impulsar el crecimiento económico de los países y contribuir en gran medida a la reducción de la pobreza. Dicho motivo, sumado al cumplimiento de los derechos humanos, deberían ser suficientes para imaginar un escenario futuro óptimo de abastecimiento de agua, libre de contaminantes a nivel mundial.

Debido a la contaminación ambiental actual (aguas residuales, vertidos a la atmósfera, residuos sólidos, etc.), una fracción importante del agua dulce disponible, sufre en mayor o menor medida algún tipo de contaminación y aunque las fuentes naturales de agua cuentan con procesos de autodepuración, el empleo excesivo o escaso de estos procesos, en general, empeoran la calidad de las mismas. Según la OMS, más de 1.200 millones de personas consumen agua sin garantías sanitarias, lo que provoca entre 20.000 y 30.000 muertes diarias y gran cantidad de enfermedades[3].

En lo referente a la contaminación del agua, seguidamente se muestra una clasificación general del tipo de contaminantes más importantes que pueden tener las aguas contaminadas:

- ❖ Microrganismos patógenos.

Este tipo de contaminante, afecta especialmente a países en desarrollo, dónde la falta de salubridad en las aguas es más

acentuada. Estos microorganismos transmiten enfermedades como el cólera, el tifus, gastroenteritis, entre otras.

#### ❖ Desechos orgánicos

Los desechos orgánicos son referidos a los residuos orgánicos que en su autodescomposición consumen oxígeno del medio en el que se encuentran.

#### ❖ Nutrientes vegetales inorgánicos

Son considerados nutrientes vegetales inorgánicos, sustancias solubles como los nitratos o los fosfatos, los cuales, en cantidad excesiva en las condiciones adecuadas, pueden provocar problemas de eutrofización de las aguas.

#### ❖ Compuestos inorgánicos

Los compuestos inorgánicos que actúan como contaminantes, son todas aquellas moléculas inorgánicas producidas por el hombre y que en contacto directo con la naturaleza o con seres vivos originan un efecto adverso en ellos.

#### ❖ Sustancias químicas inorgánicas

El grupo de las sustancias químicas inorgánicas, está formado en su mayoría por sustancias simples como ácidos, sales o metales tóxicos, que en cantidades altas pueden generar problemas de diferente índole.

#### ❖ Sustancias radioactivas

Existen sustancias radioactivas que, debido a su estructura, son solubles en agua provocando que, al ser ingeridos por seres vivos, vayan acumulándose a lo largo de las cadenas tróficas.

Conocidos los principales tipos de contaminantes que puede contener el agua, a continuación, se realiza una clasificación general de los orígenes más relevantes capaces de producir los citados contaminantes:

### ❖ Origen doméstico

Las aguas provenientes de núcleos urbanos, contienen sustancias procedentes de la actividad humana con un alta orgánica y bacteriológica que han de ser tratadas antes de su descarga. Además, productos de la vida cotidiana de las personas son desechadas de forma incorrecta a través de aguas residuales.

### ❖ Usos pesticidas en agricultura

La gran mayoría de los procesos agrícolas de nuestro tiempo emplean fertilizantes y productos químicos para el cultivo y la producción de los alimentos que pueden llegar a ser filtrados hacia aguas subterráneas, que posteriormente se utilizan para consumo humano.

### ❖ Derrames de petróleo

Los vertidos de petróleo realizados al mar por un deficiente transporte de este, son en muchos casos la causa más importante de contaminación en lo referente a hidrocarburos. Además, existe la contaminación por filtración de productos como la gasolina, que generalmente es almacenada en tanques bajo tierra; en muchos casos, los tanques tienen fugas y la sustancia se filtra a los cuerpos que están a su alrededor, entre ellos las fuentes de agua aptas para el consumo humano.

### ❖ Desechos industriales

Muchas empresas, aún hoy en día, desconocen totalmente la legislación vigente en materia de medio ambiente y siguen vertiendo cantidades de productos contaminantes derivados de sus procesos industriales.

Tal y como muestra la clasificación anterior, la contaminación del agua puede tener distintos orígenes, siendo entre ellos la contaminación de origen industrial uno de los más importantes.

La influencia que el sector industrial tiene en la contaminación del agua, va ligada a la dependencia de este recurso para la viabilidad de muchos procesos industriales, lo cual sumado al rápido aumento de la sociedad de consumo, está generando un aumento en el agotamiento de este recurso finito, lo que indudablemente dota de vital importancia, encontrar nuevas formas que nos permitan hacer un uso más eficiente del agua e incluso reutilizarla. Por lo tanto, en el futuro próximo, las tecnologías asociadas con la reutilización de aguas residuales industriales se convertirán en una parte esencial del crecimiento económico sostenible, básicamente porque estas tecnologías, permitirán convertir aguas residuales de baja calidad en aguas de proceso de alta calidad.

## 1.2. LA INDUSTRIA DEL O&G

La industria del petróleo y el gas (O&G) se considera una de las ocho industrias más hídricas debido al alto volumen de agua utilizado en la extracción de petróleo o en la refinación posterior. Esta industria, está formada por una estructura simple en la que se pueden diferenciar tres sectores correlativos.

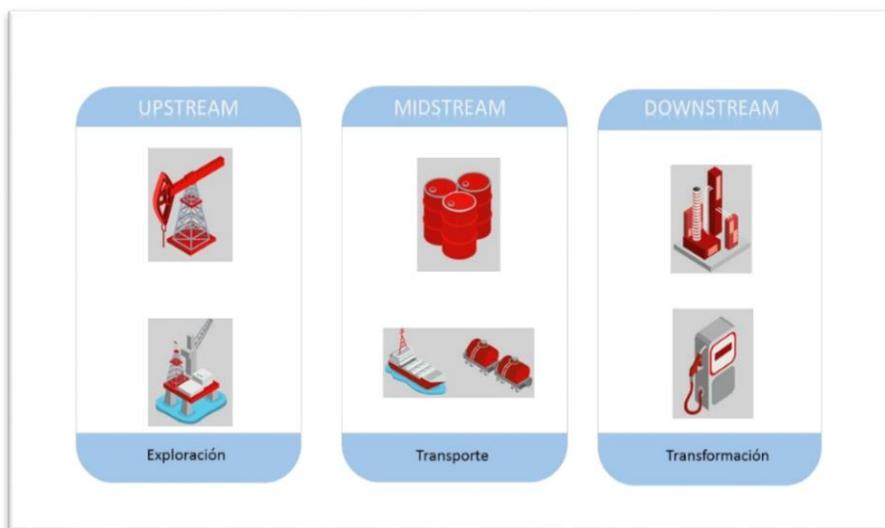


Figura 1.1 División de los sectores de la industria del O&G

Cada uno de estos sectores son igual de importantes en el desarrollo de la industria petrolera, pero son básicamente los sectores *Upstream* y *Downstream* los que se encuentran involucrados de forma directa en la contaminación del agua.

### 1.2.1. Upstream

El denominado *Upstream*, es el proceso cuyo principal objetivo consiste en la extracción de la materia prima, este proceso es tan bien conocido como sector de exploración y producción. En él, se incluyen las tareas de búsqueda de potenciales yacimientos de petróleo crudo y de gas natural, tanto subterráneos como submarinos, la perforación de pozos exploratorios y posteriormente la explotación de los pozos que llevan el petróleo crudo o el gas natural hasta la superficie.

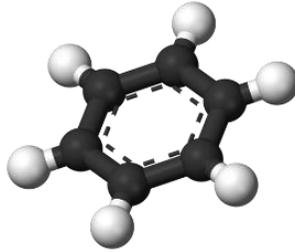
La exploración es un proceso a menudo complicado y profundamente delicado, no solamente por elevado coste económico que conlleva para las empresas sino también por la responsabilidad ecológica que comporta un proceso de estas características. Dicha exploración, se inicia con el denominado *geological mapping*, que consiste en el estudio encargado de

determinar las diferentes capas de subsuelo existentes en un determinado territorio. Seguido de la fase de investigación, se puede encontrar la fase de extracción, y es en esta fase dónde la industria petrolera maneja dos tipos de operaciones, conocidas como *Onshore* y *Offshore*. La primera hace referencia al conjunto de las operaciones de extracción realizadas en tierra y la segunda corresponde a las extracciones realizadas en el mar.

La operación *Offshore*, a menudo es un proceso en el que se utilizan grandes cantidades de agua para obtener el crudo, obteniendo corrientes de rechazo llamadas *Produced Water (PW)*. Se estima que por 80 millones de barriles por día de petróleo extraído, se obtienen alrededor de 250 millones de barriles por día de PW, con un contenido de agua del 70% [4]. De hecho, la PW generada se cuantifica hasta en 39.5 Mm<sup>3</sup>/día a nivel mundial, además la cantidad de agua requerida para extraer un cierto volumen de petróleo, ha aumentado considerablemente desde la última década, debido en gran medida al envejecimiento de los pozos, lo que repercute de forma directa en la productividad de los mismos.

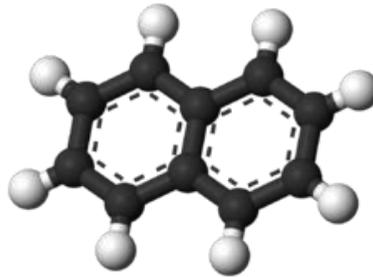
La principal característica de la PW obtenida es su alta complejidad, ya que a menudo es altamente salina (el total de sólidos disueltos varía de 100 mg/l a 400,000 mg/l, la salinidad del agua de mar es de alrededor de 35,000 mg/l) [5] y está contaminada entre otros por:

- ❖ BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, etc.)



*Figura 1.2 Estructura química del benceno.*

- ❖ NPD (naftaleno, fenantereno, dibenzotiofeno)



*Figura 1.3 Estructura química del naftaleno*

- ❖ PAHs (hidrocarburos poliaromáticos)
- ❖ Fenoles

### 1.2.2. Downstream

El denominado *Downstream*, es el sector perteneciente a la industria del O&G que basa su operación en el refinado del petróleo. En este proceso, se requieren grandes volúmenes de agua y, en consecuencia, se generan grandes volúmenes de aguas residuales de refinería (RW). En los últimos años, se han logrado avances sustanciales para reducir estos volúmenes, pero aún hoy en día, por cada 1000 m<sup>3</sup> /h de agua bruta requerida, se descargan 200-600 m<sup>3</sup>/h de aguas residuales[6]. Las refinerías generan aguas residuales industriales complejas y variables, compuestas por una combinación de sólidos suspendidos, aceite y grasa, materia orgánica disuelta e incluso una alta concentración de nitrógeno.

Son, por tanto, el sector *Upstream* y el sector *Downstream*, un importante foco de generación de agua contaminada que merece ser objeto de estudio, donde los objetivos principales del mismo deben centrarse en la minimización de estos residuos y en la regeneración y reutilización de los efluentes generados. La reutilización de estas aguas, permite realizar una gestión mucho más sostenible, minimizando el consumo de agua fresca y liberando este recurso para otros fines más adecuados, como es el consumo humano.

Actualmente y debido a la composición de la PW y la RW, estas difícilmente pueden llegar a reutilizarse y a pesar de que se están utilizando tecnologías nuevas de tratamiento de aguas en varias industrias para su tratamiento, existen varios inconvenientes importantes que están obstaculizando la aplicación de estas tecnologías en el sector O&G, siendo la poca flexibilidad de las tecnologías para adaptarse a la complejidad y variabilidad de las aguas obtenidas en este sector una de las barreras más importantes. Además, la poca experiencia en el tratamiento de aguas del sector O&G, determina que la adaptación de tratamientos sea innovadora y por lo tanto implica una dificultad añadida.

Debido a estos inconvenientes, gran parte del agua generada se convierte en un residuo peligroso que en muchas ocasiones se desecha en la superficie o simplemente se inyecta para su eliminación o mantenimiento de presión en las extracciones. Sin embargo, en los últimos años, algunos impulsores clave están estimulando el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas en la industria de O&G:

❖ Legislación.

- ❖ Obviamente, cada región y localidad se rige por sus propias regulaciones en lo que a materia de legislación se refiere. No obstante, es apreciable que la legislación ambiental a nivel mundial está volviéndose más estricta. En cuanto a lo que a la industria del sector O&G se refiere, cada vez más, se está tratando de impulsar la gestión de la PW y la RW otorgándole a esta la importancia que se merece.

❖ Aumento de la PW

El envejecimiento de los pozos y el desarrollo de técnicas no convencionales de extracción de petróleo, como son la fracturación hidráulica y la recuperación mejorada del petróleo (EOR), están dando lugar a un aumento de los volúmenes requeridos de PW con respecto a los tratamientos convencionales. Este dato, puede ser clave en el desarrollo de las tecnologías, ya que el aumento de los volúmenes de PW requeridos puede dotar al agua de un alto valor que, extrapolado a los negocios, puede resumirse en nuevas oportunidades de mercado.

Es debido a estos impulsores, que las tecnologías asociadas a la reutilización de aguas industriales formarán parte del crecimiento económico sostenible ya que permitirán convertir aguas residuales de una calidad mala, en aguas de proceso de alta calidad. La manera en que estas aguas son tratadas puede tener un impacto importante en la eficiencia de proceso, lo cual queda claramente reflejado en la lista de los 8 sectores

prioritarios definidos por la asociación **SPIRE**, una asociación público-privada contractual dedicada a la innovación en la eficiencia de recursos y energía y habilitada por las industrias de procesos, incluido el sector químico.

En este marco, surge un nuevo proyecto a nivel europeo, denominado **INTEGROIL**. Este nuevo proyecto, nace con el objetivo de procurar una nueva solución para tratar agua contaminada en los procesos del sector O&G. Para ello, el estudio se centrará en la aplicabilidad en dos entornos reales: uno relacionado con el tratamiento de PW simulada y altamente representativa del escenario *Upstream* y otro relacionado con el tratamiento de aguas residuales en un entorno *Downstream*. Además, se ha tenido en consideración, que el proyecto esté bien alineado con las tres áreas prioritarias identificadas por el European Innovation Partnership (**EIP wáter**).

- ✓ La prioridad transversal de los sistemas de apoyo y monitoreo de decisiones.
- ✓ Reutilización y reciclaje del agua
- ✓ Tratamiento del agua y aguas residuales, incluida la recuperación de recursos.

El impacto de este proyecto, no solo estará relacionado con cuestiones medioambientales, sino que también tendrá una gran repercusión en la competitividad europea. Para lograr esto, **INTEGROIL**, ha establecido un consorcio compuesto por 10 socios, que se unirán de forma sinérgica para la óptima consecución del principal objetivo.

Para cumplir con las regulaciones ambientales, no solo para la descarga de PW, sino también para la reutilización y el reciclaje de la misma, han sido propuestas muchas tecnologías de tratamiento para una amplia variedad de PW (física, química y biológica)[4]; sin embargo, ninguna tecnología ha resultado eficiente para obtener una PW que pueda cumplir

con la calidad estándar de efluente requerido. Recientemente, Jiménez et al. ha informado de la eliminación de O&G en PW[7] mediante diferentes técnicas para obtener un efluente con un contenido de O&G por debajo de los requisitos para la descarga, sin embargo, los compuestos orgánicos disueltos no se eliminaron con este pretratamiento, lo que limita la reutilización de esta agua. La complejidad de PW y sus propósitos de reutilización hacen imposible su tratamiento con una sola tecnología y la solución se puede encontrar en la integración de varios procesos que combinan las tecnologías más apropiadas para la eliminación de los diferentes tipos de contaminantes. Estas tecnologías podrían involucrar E-DAF o asentamiento[7], opcionalmente seguido de ultrafiltración (para eliminar el O&G restante), procesos para la reducción de la materia orgánica disuelta y, finalmente, un sistema de ósmosis inversa para la eliminación de sales.

Aplicacions de la Català: S.L., Aplicat, es una empresa de base tecnológica, Spin-off de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona que nace en 2006 con la voluntad de lanzar al mercado tecnologías medioambientales desarrolladas en la propia Universidad Rovira i Virgili. La visión de APLICAT, es conectar el conocimiento generado en la universidad con el mundo empresarial y poner al servicio de éste la experiencia de más de treinta y cinco años de investigación en el campo de la catálisis y los materiales. Fruto de esta experiencia, nace la idea de formar parte del proyecto **INTEGROIL**, tratando de contribuir de forma activa en la consecución del objetivo común del proyecto. Aplicat, ha trabajado de forma específica y en estrecha colaboración con la universidad Rovira i Virgili, en el área de la reducción de la materia orgánica disuelta, uno de los principales compuestos indeseables de las aguas residuales de la industria del sector O&G. Para ello, ha adaptado la tecnología propia CWAO, *Catalytic Wet Air Oxidation* a las exigencias que el tratamiento exigía. Además, Aplicat ha trabajado en el sector de investigación y desarrollo para la obtención de un catalizador específico para el tratamiento específico de efluentes procedentes de la industria del petróleo y el gas.

- [1] WWAP United Nations, *Soluciones Basadas en la Naturaleza para la gestión del Agua*. 2018.
- [2] P. H. Gleick, “Freshwater Withdrawal by Country and Sector,” *World’s Water Vol. 7 Bienn. Rep. Freshw. Resour. (World’s Water)*, p. 440, 2011.
- [3] OMS and UNICEF, “La Meta de los ODM relativa al Agua Potable y el Saneamiento: El Reto del Decenio para zonas Urbanas y Rurales,” p. 48, 2007.
- [4] F. Ahmadun, A. Pendashteh, and L. Chuah, “Journal of Hazardous Materials,” vol. 170, pp. 530–551, 2009.
- [5] P. W. S. J. O. B. Bank, “Produced Water Facts,” pp. 1–4, 2015.
- [6] L. Nabzar and J.-L. Duplan, “Water in Fuel Production,” *Panaroma 2011*, pp. 1–15, 2010.
- [7] S. Jiménez, M. Andreozzi, M. M. Micó, M. G. Álvarez, and S. Contreras, “Produced water treatment by advanced oxidation processes,” *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 12–21, 2019.

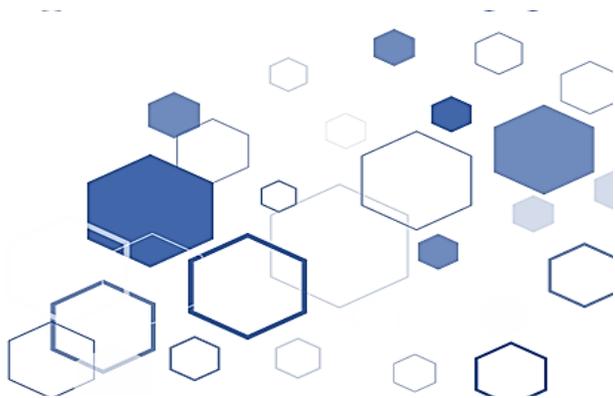
UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

# CAPÍTULO

# 2



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

<b>2.</b>	<b>TRATAMIENTOS DE LA MATERIA ORGÁN. EN AGUAS RESIDUALES.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1.</b>	<b>MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1.1	Tecnología de membranas .....	20
2.1.2	Extracción líquido-líquido.....	22
2.1.3	Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes) .....	23
2.1.4	Desorción (Stripping).....	25
<b>2.2.</b>	<b>MÉTODOS DESTRUCTIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.2.1	Tratamiento Biológico .....	26
2.2.2	Oxidación química .....	27
2.2.2.1.	Incineración.....	27
2.2.2.2.	Oxidación húmeda catalítica y no catalítica. (CWAO, WAO).....	27
2.2.2.3.	Oxidación húmeda supercrítica (SCWO). .....	28
2.2.2.4.	Procesos avanzados de oxidación. ....	29

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

## 2. TRATAMIENTOS DE LA MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS RESIDUALES.

La materia orgánica, tal y como se detalla en el capítulo primero, es uno de los principales contaminantes de las aguas residuales. La mayoría de la materia orgánica que contamina el agua, tiene como procedencia los desechos de alimentos, las aguas negras domésticas y especialmente el sector industrializado. El proceso de descomposición de las aguas, se lleva a cabo mediante reacciones químicas, que requieren oxígeno para transformar sustancias ricas en energía en sustancias pobres en energía. En ocasiones, el oxígeno disuelto en el agua, puede ser consumido por la fauna acuática a una velocidad mayor a la que es reemplazado desde la atmósfera, lo que ocasiona que los organismos acuáticos compitan por él y consecuentemente, viéndose afectada la distribución de la vida acuática del medio, llegando a causar graves problemas en el ecosistema .

En la actualidad, existen diferentes técnicas para hacer frente al problema que representa la presencia de compuestos orgánicos en las aguas residuales, paliando o solventando los problemas que estos compuestos pueden provocar. La principal clasificación de los diferentes métodos utilizados, puede realizarse en dos grandes grupos como son: métodos destructivos y métodos no destructivos.

### 2.1. MÉTODOS NO DESTRUCTIVOS

Los métodos no destructivos como su propio nombre indica, son métodos que fundamentan su técnica en una aplicación no destructiva y que en principio tienen como objetivo una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química parcial o total. Algunos de los cuales son:

## 2.1.1 Tecnología de membranas

Las membranas, se consideran barreras físicas semipermeables que separan dos fases restringiendo el movimiento de las moléculas a través de la misma de forma selectiva. El mecanismo de funcionamiento de las membranas, dota al sistema de la capacidad de lograr la separación de las diferentes sustancias contaminantes del agua dónde se encuentran contenidos. No existe una clasificación única y general de los diferentes tipos de membranas, sin embargo, dado que la estructura microscópica de la membrana es un aspecto fundamenta en estas, es acertado pensar que una de las clasificaciones más adecuadas, es la clasificación de ésta, basada en su estructura. De esta forma, la clasificación, se puede realizar de la siguiente manera:

### ❖ Membranas porosas (o microporosas)

Este tipo de membrana es muy similar en estructura y función a un filtro convencional. Tiene una estructura rígida y muy ligera, una distribución aleatoria y poros interconectados y, por tanto, la separación es principalmente en función del tamaño molecular y la distribución de tamaño de poro. Los procesos de membranas que utilizan este tipo de membranas (microfiltración y ultrafiltración), se basan en impedir, por exclusión, el paso a través de la membrana de aquellos solutos de tamaño superior al diámetro de poro. Esto implica que todas las partículas más grandes que los poros son completamente rechazadas por la membrana. Las partículas más pequeñas que los poros más grandes, pero más grandes que los poros más pequeños, se rechazan parcialmente, y las partículas mucho más pequeñas que los poros más pequeños pasarán a través de la membrana.

En este tipo de membranas la fuerza impulsora responsable del flujo de permeado es una diferencia de presión.

### ❖ Membranas densas no porosas

Este tipo de membranas, tienen estructuras sin poros que están formadas por una película densa a través de la que las sustancias permeantes son transportadas por difusión bajo un gradiente de presión, concentración o eléctrico. La separación de los diversos componentes de una mezcla, depende de su velocidad de transporte dentro de la membrana, que está determinada por un modelo de solución-difusión en el cual los componentes de la solución se disuelven en la membrana y posteriormente se difunden a través de ella.

La ósmosis inversa y la nanofiltración son procesos que utilizan este tipo de membrana.

### ❖ Membranas simétricas (o isotrópicas).

Este tipo de membrana, a diferencia de las asimétricas, muestra una composición y estructura física uniformes en el corte transversal y se caracterizan porque presentan la misma resistencia al flujo a lo largo de toda la membrana.

Este tipo de membrana puede ser porosa, densa y cargada eléctricamente (en las que se fijan iones cargados positiva o negativamente, y dependiendo de esto, se clasifican en membranas de intercambio de aniones o membranas de intercambio catiónico). Las membranas cargadas eléctricamente se utilizan en electrodiálisis.

### ❖ Membranas asimétricas (o anisótropicas).

Estas membranas están constituidas por estructuras laminares o tubulares donde el tamaño de poro, la porosidad o la composición de la membrana cambia a lo largo de su espesor. Tienen una delgada película (porosa o densa) soportada en otra más gruesa y porosa, de tal forma que la primera es la responsable del proceso de separación y la segunda aporta al sistema la suficiente resistencia mecánica

para soportar las condiciones de trabajo. Las películas de las distintas capas pueden estar fabricadas con el mismo material (membranas de Loeb-Sourirajan) o con materiales diferentes (membranas de tipo de compuestos).

Mediante la fabricación de estas membranas asimétricas es posible conseguir espesores de membranas inferiores a 200  $\mu\text{m}$ , que son los espesores de las membranas convencionales (isótropas o simétricas).

La ventaja principal de este tipo de membranas es que se obtienen mayores flujos por lo que actualmente casi todos los procesos comerciales usan este tipo de membranas.

La tecnología de membrana, puede combinarse con otros tratamientos ya que no eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.[1]

### 2.1.2 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido, es una técnica instrumental utilizada con diversos fines. Suele ser una operación muy habitual en los primeros pasos de un tratamiento de reacción que permite eliminar excesos de reactivos utilizados, así como de algunas impurezas formadas en la reacción. También es una técnica muy utilizada para llevar a cabo la extracción de compuestos orgánicos que se encuentran en fuentes naturales.

### 2.1.3 Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Actualmente, la necesidad de una mayor calidad de las aguas está haciendo que la adsorción se considerado un tratamiento en auge, calificando a este tratamiento como un tratamiento de refinó y por lo tanto, utilizado al final de los sistemas de tratamientos más usuales, especialmente con posterioridad a los tratamientos biológicos.

Algunos de los factores que afectan a la adsorción son:

❖ Solubilidad:

Cuanto menor sea la solubilidad y, por tanto, en menor grado esté disuelto el compuesto orgánico, mejor será la adsorción del compuesto en el adsorbente.

❖ Estructura molecular:

Una ramificación más elevada del compuesto a tratar, permite una mejor adsorción del compuesto en el adsorbente.

❖ Polaridad:

La menor polaridad del compuesto a adsorber, dotará a éste de una mejor adsorción.

❖ Grado de saturación:

Un menor grado de insaturados en la composición de los compuestos, influirán de forma positiva en la mejor adsorción.

El sólido universalmente utilizado en el tratamiento de aguas es el carbón activo, aunque recientemente se están desarrollando diversos materiales sólidos que mejoran, en ciertas aplicaciones, las propiedades del

carbón activo. Hay dos formas clásicas de utilización de carbón activo, con propiedades diferentes y utilizadas en diferentes aplicaciones:

❖ Carbón activado granular (GAC).

Se suele utilizar una columna como medio de contacto entre el agua a tratar y el carbón activado, en la que el agua entra por la parte inferior y asciende hacia la superior. Se suele utilizar para eliminar elementos traza, especialmente orgánicos, que pueden estar presentes en el agua, y que habitualmente han resistido un tratamiento biológico.

❖ Carbón activo en polvo (CAP).

Este tipo de carbón se suele utilizar en procesos biológicos, cuando el agua contiene elementos orgánicos que pueden resultar tóxicos. También se suele añadir al agua a tratar, y pasado un tiempo de contacto, normalmente con agitación, se dejan sedimentar las partículas para su separación.

La operación de adsorción, tanto con el GAC como con el CAP, suelen ser operaciones llevadas a cabo en discontinuo y la viabilidad económica de este proceso, depende en gran medida de la existencia de un medio eficaz de regeneración del sólido una vez agotada su capacidad de adsorción. El GAC, se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y posterior eliminación de la superficie del sólido en un horno. Las propiedades del carbón activo, se deterioran, por lo que es necesario reponer parte del mismo por carbón virgen en cada ciclo o sustituirlo completamente. Por otro lado, el CAP es más difícil de regenerar, pero también es cierto que es más fácil de producir.

El coste es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente y aunque existen alternativas al carbón activo son las zeolitas, arcillas (montmorillonita, sepiolita, bentonita, etc.), los denominados adsorbentes de bajo coste, procedentes en su mayor parte de residuos sólidos orgánicos, son usados con menor frecuencia. Desde hace años, se

están desarrollando derivados de polisacáridos (biopolímeros derivados del almidón) para su uso como adsorbente.[2]

#### 2.1.4 Desorción (Stripping)

En la realización del stripping o desgasificado, el componente volátil es separado del efluente líquido, mediante la acción de un elemento inductor que puede ser aire, vapor, nitrógeno, etc. El proceso se realiza en scrubbers a contracorriente, donde es fundamental conseguir una relación óptima liquido/gas, así como utilizar un relleno de muy alta superficie de contacto pero que a la vez evite su inundación. La sencillez del stripping, atendiendo a costes de instalación y explotación, lo hace adecuado en numerosas aplicaciones.

## 2.2. MÉTODOS DESTRUCTIVOS

Debido al carácter oxidable de la materia orgánica, los métodos destructivos, hacen que la transformación a compuestos no tóxicos consista, en último extremo, aunque no necesariamente, en la mineralización o conversión a dióxido de carbono y agua. En muchos casos, el objetivo de los procesos de oxidación no es la mineralización completa, con conversión del carbono orgánico a dióxido de carbono, sino la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de inhibición de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizados sólo cuando la concentración de compuestos orgánicos es elevada, mientras que otras, como los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante [3]

### 2.2.1 Tratamiento Biológico

Los procesos biológicos, constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. Estos microorganismos, bacterias inofensivas, algas, hongos y protozoos, mediante la oxidación biológica, disuelven los compuestos orgánicos disueltos, convirtiéndose en agua y  $\text{CO}_2$ , sin causar efecto sobre el Total de Sólidos Disueltos (TDS) [4]

La aplicación de los sistemas biológicos tradicionales, consiste en la eliminación de materia biodegradable orgánica y de compuestos que contienen elementos nutrientes como son el Nitrógeno y Fósforo. Los sistemas biológicos, son utilizados de forma habitual en el tratamiento de aguas residuales urbanas, además de las aguas residuales industriales, incluidas las aguas con hidrocarburos de petróleo.

En estos procesos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su debido crecimiento. Además de la materia orgánica, para llevar a cabo la acción biológica, los microorganismos también necesitan compuestos que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P. En el caso de los sistemas aeróbicos, también es necesaria la presencia de oxígeno disuelto en el agua, siendo este aspecto clave a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente. En base a este aspecto, se pueden diferenciar tres sistemas diferentes de tratamiento biológico:

#### ❖ Sistemas aerobios.

La presencia de oxígeno hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados. Sin embargo, el alto crecimiento de las bacterias aerobias implica también una importante generación de fangos.

### ❖ Sistemas anaerobios:

En este caso el aceptor de electrones puede ser el dióxido de carbono o incluso parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto metano, lo que implica una gran ventaja para el tratamiento debido a la obtención de un gas combustible.

### ❖ Sistemas anóxicos:

Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de oxígeno y la presencia de nitrato, provocan que este elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en nitrógeno.

## 2.2.2 Oxidación química

### 2.2.2.1. *Incineración.*

La Incineración se basa en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas en condiciones de temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una elevada concentración de contaminantes oxidables, ya que la baja concentración de estos, hace inviable el tratamiento a nivel energético. Sin embargo, la incineración puede ser una buena elección cuando se combina con una tecnología de separación previa, con el objetivo de concentrar el contaminante y dotar a la tecnología de mayor viabilidad.

### 2.2.2.2. *Oxidación húmeda catalítica y no catalítica. (CWAO, WAO)*

La oxidación húmeda no catalítica (WAO) es un proceso clásico con una larga trayectoria, por medio del cual, la materia orgánica que forma parte de la composición de las aguas residuales, se oxida con oxígeno disuelto procedente de aire o corrientes gaseosas ricas en oxígeno.

La oxidación húmeda transcurre por vía radicalaria, permitiendo la oxidación de los diferentes contaminantes en condiciones de altas

presiones (10-220 bar) y altas temperaturas (150-370 °C), lo que provoca la formación de radicales hidroxilos que reaccionan de forma indirecta[5]

En ocasiones, tanto la oxidación húmeda no catalítica (WAO) cómo la catalítica (CWAO), son consideradas técnicas de oxidación avanzada, debido en gran medida, a la implicación que los radicales hidroxilos tienen en el proceso como agentes oxidantes indirectos. Sin embargo, en esta tesis la clasificación de procesos de oxidación avanzada, se reserva específicamente a los procesos basados en la promoción de estos.

Cuando las concentraciones de los compuestos orgánicos que forman parte de los residuos son relativamente bajas, es necesario utilizar catalizadores con el fin de evitar temperaturas de proceso prohibitivas y por tanto con un alto coste económico. Los catalizadores suelen ser metales u óxidos metálicos soportados, pero también se han estudiado otras sustancias, tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. Además, la técnica de oxidación húmeda catalítica, es también utilizada en casos en los que es necesario alcanzar una tasa de mineralización alta, con el fin de acelerar la velocidad de la reacción de degradación de los compuestos orgánicos.

El catalizador, permite llevar a cabo la oxidación de compuestos orgánicos en agua a presión moderada (manteniendo siempre la presión, por encima de la del vapor del agua y en general en el rango 15-50 bar) y a una temperatura comprendida entre 120°C y 250°C, dependiendo en buena medida del tipo de catalizador utilizado. Esta moderación en la presión de operación y la temperatura de trabajo, implica la optimización del sistema, mejorando el balance económico global del proceso.

### 2.2.2.3. *Oxidación húmeda supercrítica (SCWO).*

La oxidación supercrítica del agua (SCWO) consiste en la oxidación homogénea por encima del punto crítico del agua (374°C y 22,12 MPa). El agua supercrítica es un muy buen solvente para sustancias orgánicas y es completamente miscible con gases que incluyen oxígeno y dióxido de

carbono. El proceso, viene a eliminar los principales inconvenientes propios de la oxidación húmeda gracias a las especiales propiedades adquiridas por el agua supercrítica como medio de reacción en condiciones supercríticas. Gracias al aumento de la solubilidad de 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 permanecen en un contacto directo, evitando las limitaciones de transferencia de materia, lo que aumenta considerablemente la velocidad de reacción.

Esta técnica obtiene resultados rápidos, pero debido a su alta demanda de energía para alcanzar las temperaturas y presiones exigidas por el proceso, así como los materiales a emplear, generan altos costos de operación.

#### *2.2.2.4. Procesos avanzados de oxidación.*

Los métodos de oxidación avanzada (AOP), son aquellos métodos que implican la generación de un radical hidroxilo oxidante, que tenga un tremendo poder de oxidación, mayor que el ozono, el peróxido de hidrógeno, el cloro o el oxígeno y que reacciona de forma rápida y no selectiva con casi todos los compuestos orgánicos.

Los AOPs, pueden lograr la mineralización completa de compuestos recalcitrantes, en oposición a los métodos convencionales de tratamiento de agua, como filtración y adsorción con carbón activo, que son procesos de separación física no destructivos que transfieren contaminantes a otras fases, generando residuos concentrados,[6]

En los procesos de oxidación avanzada, si el tiempo de contacto proporcionado no es suficiente para lograr la mineralización completa, el proceso destruirá moléculas orgánicas de gran peso molecular en moléculas orgánicas más pequeñas que pueden eliminarse fácilmente mediante, por ejemplo, un proceso biológico. Además, los AOPs, se han utilizado con éxito para reducir las concentraciones de compuestos

orgánicos tóxicos que inhiben los procesos de tratamiento biológico, lo cual representa una gran ventaja como pretratamiento de estos procesos. [7]

No existe una clasificación unificada de los procesos avanzados de oxidación, sin embargo, de acuerdo con Huang [8] la clasificación de los métodos AOPs puede establecerse como homogéneo y heterogéneo. Además Domènech [9] presentó esta clasificación en términos de si se utiliza luz en el proceso.

*Tabla 2. 1 Clasificación de los procesos avanzados según Domènech.*

Procesos homogéneos	
No Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Fotólisis de agua en UV de vacío
Ozonización con Peróxido de hidrógeno	
Fenton	
Electro-oxidación	
Descarga de ultrasonidos electrohidráulica	
Procesos heterogéneos	
No Fotoquímicos	Fotoquímicos
Oxidación catalítica húmeda	Fotocatálisis heterogénea

- [1] ["https://www.aedyr.com/es/blog/tipos-membranas."](https://www.aedyr.com/es/blog/tipos-membranas) .
- [2] G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005.
- [3] S. Jiménez, M. Andreatti, M. M. Micó, M. G. Álvarez, and S. Contreras, "Produced water treatment by advanced oxidation processes," *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 12–21, 2019.
- [4] J. E. Jackson, L. M., & Myers, "No Title," in *Design and Construction of Pilot Wetlands for Produced-Water Treatment. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2013.*
- [5] D. B. Rivas, F. J., Kolaczowski, S. T., Beltrán, F. J., Mclurgh, "Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism," *Chem. Eng. Sci.*, pp. 53, 14, 1998.
- [6] J. C. Crittenden, R. P. S. Suri, D. L. Perram, and D. W. Hand, "Decontamination of water using adsorption and photocatalysis," *Water Res.*, vol. 31, no. 3, pp. 411–418, 1997.
- [7] A. Hussain, J. Minier-Matar, S. Gharfeh, A. Janson, and S. Adham, *Advanced technologies for produced water treatment*, vol. 1, no. January 2012. Elsevier B.V., 2014.
- [8] C. P. Huang, C. Dong, and Z. Tang, "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment," *Waste Manag.*, vol. 13, no. 5, pp. 361–377, 1993.
- [9] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, no. August 2016, pp. 3–26, 2001.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

# CAPÍTULO

# 3



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

<b>3</b>	<b>INVESTIGACIÓN</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>ADSORCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA</b>	<b>36</b>
3.1.1	Produced Water (PW)	39
3.1.2	Refinery Wastewaters (RW)	44
<b>3.2</b>	<b>CATALIZADOR</b>	<b>47</b>
3.2.1	Elección del catalizador	47
3.2.2	Propiedades del catalizador	50
<b>3.3</b>	<b>PRIMERA ETAPA: ETAPA DE ADSORCIÓN</b>	<b>54</b>
3.3.1	Estudio de la capacidad de adsorción del GAC	54
3.3.2	Estudio del tiempo de equilibrio	55
3.3.3	Estudio de la influencia de la matriz de las aguas en la adsorción	57
3.3.4	Isotermas de adsorción	61
3.3.5	Determinación del tiempo de residencia	65
<b>3.4</b>	<b>SEGUNDA ETAPA: ETAPA DE REGENERACIÓN</b>	<b>69</b>
3.4.1	Vida útil del catalizador	69
3.4.2	Pruebas de regeneración	78
3.4.2.1	Regeneración por microondas	79
3.4.2.2	Regeneración por ozono	79
3.4.2.3	Resultados y discusión	81

## 3 INVESTIGACIÓN

### 3.1 ADSORCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA.

La industria del petróleo, se encuentra dividida en varios sectores, siendo el sector *Upstream*, uno de los grandes sectores de esta división. Este sector, en su variante *Offshore*, es un proceso en el que se utilizan grandes cantidades de agua para obtener crudo, obteniendo corrientes de rechazo llamadas *Produced Water (PW)*. Se estima que por cada 80 millones de barriles por día de petróleo extraído, se obtienen alrededor de 250 millones de barriles por día de PW con un contenido de agua del 70% .[1]

Por otra parte, en el sector *Downstream*, volúmenes elevados de agua son empleadas en los procesos de refinación, especialmente para sistemas de enfriamiento, destilación y la desalación [2] . Las características de estas aguas, tienen una variabilidad considerable en términos de calidad y cantidad, en función del tipo de petróleo procesado, las unidades que procesan este petróleo y también el modo de operación de estas refinerías.

Por lo general, las refinerías, producen una cantidad de aguas residuales, denominadas *Refinery wastewaters (RW)*, proporcional a la cantidad de petróleo refinado. Para el tratamiento de estas, existen al menos dos alcantarillas independientes diferentes en la mayoría de las refinerías de petróleo: una que maneja el agua de lluvia y la escorrentía superficial y otra que maneja todo el agua de proceso y el agua producida de las unidades de servicios públicos. Sin embargo, en las refinerías más eficientes, las alcantarillas de agua de proceso generalmente se dividen en más de una alcantarilla dependiendo de la naturaleza de las aguas residuales, lo que reduce la carga en las plantas de tratamiento de aguas residuales, aumenta la eficiencia de cada unidad de tratamiento y amplía las posibilidades de reutilización de aguas residuales en diferentes unidades de refinación. Claramente, no existe un enfoque universal para manejar y tratar las corrientes de aguas residuales de las refinerías.[2]

Las aguas residuales generadas en ambos sectores, guardan una relación parecida respecto a los compuestos que forman parte de estas, entre los que se encuentran diferentes compuestos orgánicos que repercuten de forma negativa en el medioambiente, llegando a contaminar fuentes de abastecimiento subterráneas y superficiales, así como otros emplazamientos, pudiendo provocar efectos graves en el ecosistema debido al gran impacto negativo de estos contaminantes.

Una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de compuestos orgánicos de las aguas residuales, se basa en la adsorción de estos mediante carbón activado granular (GAC), ofreciendo una opción atractiva y económica para la reducción de contaminantes orgánicos del agua. El principal mecanismo por medio del cual se retienen contaminantes orgánicos en la superficie del carbón activado, se trata del de adsorción física, y como tal, es reversible. Sin embargo, es necesario realizar un estudio minucioso acerca del material adsorbente más apropiado, dependiendo del tipo de agua residual que se desee tratar. El área de superficie, volumen de poro, estructura porosa y naturaleza química de su superficie, son algunos de los parámetros a tener en cuenta en la selección del material con el objetivo de asegurar una eficiencia máxima del proceso.



*Figura 3. 1 Imagen de un Carbón Activo Granulado*

A pesar de la cantidad de ventajas que presenta la adsorción, este proceso requiere una etapa adicional de reemplazo del adsorbente o como se denomina comúnmente “carbón agotado”. Esta etapa, se realiza de forma ex situ, generando este reemplazo y la eliminación del carbón agotado un aumento de los costos operativos.

La teoría de adsorción señala que cambiando las condiciones en las que se encuentra el carbón, se podrá lograr la desorción o desprendimiento de los adsorbatos retenidos por el carbón, dejando libre su propia superficie. Sin embargo, la desorción puede ser muy lenta y puede no llegarse a restablecer completamente.

El GAC, resiste temperaturas elevadas, así como cambios bruscos de la misma, es duro y resistente a la abrasión, no se ve afectado por ácidos, álcalis ni muy diversos solventes, aunque reacciona con oxidantes fuertes. Basados en estas propiedades, existen métodos llamados de regeneración, con los que pueden eliminarse adsorbatos de diversa naturaleza y sustancias orgánicas e inorgánicas depositadas en la superficie del carbón. Dependiendo del adsorbato o del contaminante en cuestión, habrá que elegir el método adecuado. A lo largo de los años, se han sugerido, evaluado y aplicado una gran variedad de técnicas de regeneración, incluyendo ultrasonido, plasma, microondas, enfoques térmicos, biológicos, químicos y electroquímicos [3],[4],[5],[6],[7],[8],[9],[10],[11], [12], siendo el tratamiento térmico la técnica más utilizada. No obstante, muchas de las técnicas estudiadas son de carácter ex situ, encareciendo el proceso a nivel económico.

Bajo estas consideraciones, esta tesis centra su objetivo en el diseño de un prototipo a escala industrial, capaz de dar solución al problema del contenido de materia orgánica de los efluentes de la industria del petróleo y del gas. El proceso busca dar una solución novedosa tratando de aprovechar los beneficios conocidos de las diferentes técnicas de tratamiento de la materia orgánica existentes. Es por ello, que el planteamiento inicial del proceso, se ha basado en la sinergia de dos tratamientos diferenciados como son la adsorción de materia orgánica mediante carbón activo y la aplicación de una CWAO para la eliminación de la materia orgánica concentrada obtenida mediante adsorción.

El proceso planteado, se basa en un sistema de operación en dos etapas, dónde la primera de ellas será conocida como etapa de adsorción, encargada de la reducción de la materia orgánica de los efluentes mediante adsorción y una segunda etapa, conocida como etapa de regeneración, en

la que a través de una oxidación catalítica en fase líquida, se podrá completar la eliminación de la materia orgánica adsorbida por el carbón y lograr la regeneración in situ del carbón confinado en el reactor. Esta regeneración in situ, aportará al proceso un valor agregado, reduciendo los costos asociados a una regeneración ex situ y el tratamiento del adsorbente (transporte, manejo, etc...).

Hasta la fecha, la mayoría de los estudios citados aplican diferentes procesos de adsorción/regeneración para eliminar un único compuesto que forma parte de una matriz simple. Por el contrario, otra particularidad de este estudio, centrado en el complejo sistema de las aguas procedentes de la industria del O&G, es la aplicación del proceso de adsorción/regeneración para eliminar los diferentes tipos de compuestos que pueden estar presentes en las mencionadas aguas.

### 3.1.1 Produced Water (PW)

Tal y como se ha reportado en el capítulo primero, la *Produced Water* se puede definir como el agua producida como subproducto por la industria de O&G en el proceso de obtención de estos, durante la operación *Offshore*, debido a que el agua producida en estas operaciones ha mantenido contacto continuo en yacimientos que contienen hidrocarburos. Esta misma agua, posee algunas de las características químicas de los hidrocarburos que componen dichos yacimientos y puede estar formada por agua de los yacimientos, por el agua inyectada para la extracción o por cualquier producto químico agregado durante los procesos de producción y tratamiento.

Las propiedades físicas y químicas del agua producida, dependen, además, de la ubicación geográfica del campo y la formación geológica con la que el agua producida ha estado en contacto.

Los principales compuestos que forman la PW son:

- ❖ Sales, expresado como salinidad, sólidos disueltos totales o conductividad eléctrica.
- ❖ Aceites y grasas, identificados por una prueba analítica que mide la presencia de familias de compuestos químicos orgánicos.
- ❖ Varios compuestos orgánicos e inorgánicos naturales, p. ej., Químicos que causan dureza como calcio, magnesio, sulfatos y bario.
- ❖ Aditivos químicos, utilizados en la perforación, fractura y operación del pozo. Estos, pueden tener algunas propiedades tóxicas. p. Ej., Biocidas, inhibidores de corrosión, generalmente en concentraciones muy altas.

Las aguas obtenidas en el proceso de obtención de Gas, son aproximadamente diez veces más tóxicas que las aguas obtenidas en la producción de petróleo. No obstante, y debido a que los volúmenes de la producción de gas son mucho menores que los volúmenes producidos para el petróleo, el impacto total puede ser menor. [13]

La siguiente tabla muestra los principales compuestos de la PW según bibliografía:

Tabla 3. 1. Composición de PW según bibliografía.

Compuesto	Concentración (ppm)	Compuesto	Concentración (ppm)
<b>Na</b>	0-150,000[14]	<b>m-Xylene</b>	0.258-1.29[16]
<b>Cl</b>	0-250,000[14]	<b>pE35:F58-Xylene</b>	0.074-0.34[16]
<b>Ba</b>	0-850[14]	<b>o-Xylene</b>	0.221-1.06[16]
<b>Sr</b>	0-6,250[14]	<b>Total NPD</b>	0.766-10.4[16]
<b>Sulfate</b>	0-15,000[14]	<b>Naphthalene</b>	0.194-0.841[16]
<b>Bicarbonate</b>	0-15,000[14]	<b>C1-naphthalenes</b>	0.309-2.9[16]
<b>Ca</b>	0-74,000[14]	<b>C2-naphthalenes</b>	0.145-3.21[16]
<b>K</b>	24-4,300[14]	<b>C3-naphthalenes</b>	0.056-2.08[16]
<b>Sulfite</b>	10[14]	<b>Phenanthrene</b>	0.009-0.11[16]
<b>Mg</b>	8-6,000[14]	<b>C1-phenanthrenes</b>	0.017-0.32[16]
<b>Iron</b>	0.1-100[14]	<b>C2-phenanthrenes</b>	0.014-0.365[16]
<b>Al</b>	310-410[14]	<b>C3-phenanthrenes</b>	0.009-0.27[16]
<b>B</b>	5-95[14]	<b>Dibenzothiophene</b>	0.001-0.023[16]
<b>Cr</b>	0.02-1.1[14]	<b>C1-dibenzothiophenes</b>	0.006-0.103[16]
<b>Li</b>	3-50[14]	<b>C2-dibenzothiophenes</b>	0.004-0.12[16]
<b>Mn</b>	0.004-175[14]	<b>C3-dibenzothiophenes</b>	0.003-0.089[16]
<b>Ti</b>	0.01-0.7[14]	<b>Total 16 EPA PAH</b>	0.0058-0.129[16]
<b>Zn</b>	0.01-35c[14]	<b>Fluorene</b>	0.0041-0.067[16]
<b>Arsenic</b>	0.005-0.3[1] [14]	<b>Acenaphthene</b>	0.0003-0.015[16]
<b>Lead</b>	0.008-0.88[1] [14]	<b>Chrysene</b>	0.0006-0.015[16]
<b>Density (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	1,140[1] [14]	<b>Ammoniacal nitrogen</b>	10-300 [14]
<b>TDS</b>	100-400,000[1] [14]	<b>Total polar</b>	9.7-600 [14]
<b>COD</b>	1,220[1] [14]	<b>Phenols</b>	0.009-23 [14]
<b>TSS</b>	1,000[1] [14]	<b>Total organic acids</b>	0.001-10000[15]
<b>TOC</b>	1,500[1] [14]	<b>Formic acid</b>	26-584[17]
<b>pH</b>	4.3-10[1] [14]	<b>Acetic acid</b>	8-5735[18]
<b>Total oil and grease</b>	560[1] [14]	<b>Propanoic acid</b>	36-98[17]
<b>Saturated hydrocarbons</b>	17-30[15] [14]	<b>Butanoic acid</b>	ND-46[17]
<b>Total BTEX</b>	0.39-35[16]	<b>Pentanoic acid</b>	ND-33[17]
<b>Benzene</b>	0.032-14.97[16]	<b>Oxalic acid</b>	ND-495[18]
<b>Toluene</b>	0.058-5.86[16]	<b>Malonic acid</b>	ND-1540[18]
<b>Ethylbenzene</b>	0.086-0.57[16]	<b>Aliphatic acids</b>	1.8-120[19]
<b>C1- Benzoic acid</b>	0.089-16[19]	<b>Benzoic acid</b>	0.13-16[19]
<b>C2-Benzoic acid</b>	0.043-3.8[19]		

Para la realización del estudio de investigación de esta tesis, se decidió sintetizar una PW basada en los datos bibliográficos que se tienen[1][14][15][1], considerando los principales grupos y las concentraciones de los compuestos presentes en la PW como pueden ser BTEX, HAP, ácidos orgánicos y fenoles. El grupo aceites y grasas fue excluido de la síntesis debido a que, según lo reportado con anterioridad, el estudio tiene como único objetivo principal, la eliminación de materia orgánica de las aguas procedentes de los diferentes socios que forman parte del proyecto **INTEGROIL**, siendo uno de ellos el encargado de la construcción de un sistema modular previo, capaz de eliminar aceites y grasas.

La siguiente imagen, muestra una simulación en 3D del conjunto modular formado por los diferentes socios al completo.



*Figura 3. 2 Conjunto modular de los diferentes tratamientos del proyecto Integroil.*

Dentro del sistema modular de tratamientos que conforman **INTEGROIL**, previamente a la eliminación de la materia orgánica por parte de Aplicat, existirá, tal y como se ha comentado, un tratamiento efectivo de eliminación de aceites y grasas (UF), lo que valida el planteamiento de hipótesis de exclusión de estos compuestos.

La siguiente imagen muestra, enmarcado en rojo el proceso UF y en azul la parte correspondiente a nuestro prototipo de eliminación de materia orgánica en dos etapas.



Figura 3. 3 Distribución de espacios en el tren modular Integroil.

El conjunto de compuestos orgánicos que componen la PW, fueron disueltos en una matriz real de agua de mar (Mar Mediterráneo, Barcelona) con el objetivo de sintetizar un agua completamente representativa del agua obtenida en los procesos *Upstream*. La siguiente tabla muestra la composición de esta PW, así como algunas de sus características.

Tabla 3. 2 Composición de agua sintetizada.

Compuesto	Concentración (ppm)
Fenol	10
Naftaleno	3
Xileno	10
Tolueno	10
Ácido propiónico	20
Ácido malónico	10
Ácido acético	150

Los compuestos Tolueno y Xileno, fueron agregados a la síntesis en representación del grupo BTEX, el Naftaleno en representación de los PAHs,

los ácidos propiónico, malónico y acético en calidad de ácidos orgánicos y finalmente el compuesto Fenol.

En la siguiente tabla, se presentan algunas de las propiedades del agua sintetizada.

*Tabla 3. 3 Propiedades del agua sintetizada*

Propiedad	Cantidad
DQO	262 ppm
TOC	92ppm
pH	4,95
EC50(%v/v)	10%
Conductividad	56 S/cm

### 3.1.2 Refinery Wastewaters (RW)

En el proceso de refinación de petróleo, se requieren grandes volúmenes de agua y, en consecuencia, grandes volúmenes de aguas residuales de refinería (RW) se generan de forma continuada. Estas aguas, se caracterizan por estar compuestas por una combinación de altos sólidos en suspensión, aceites y grasas, además de una gran cantidad de compuestos orgánicos disueltos.

El agua que se consume en una refinería, puede tener propósitos muy diferentes.

- ❖ Agua utilizada para procesos de refinación
- ❖ Agua desmineralizada para generación de vapor
- ❖ Agua contra incendios
- ❖ Agua de refrigeración para intercambiadores de calor
- ❖ Agua de consumo

Debido a estos usos del agua, se producen aguas residuales sensibles de ser reutilizadas, previo tratamiento de las mismas. Para la fase de investigación y previa al diseño final del desarrollo del prototipo, se

utilizaron aguas reales de una refinería (TUPRAS), que es socio colaborador del proyecto **INTEGROIL**. Este socio, llevó a cabo una extensa campaña analítica de las muestras de entrada a su sistema de tratamiento de aguas residuales durante diferentes períodos de muestreo desde diciembre de 2016 hasta marzo de 2017, con el objetivo prioritario de obtener una composición detallada de las aguas a tratar. Los resultados han permitido una caracterización en profundidad, no solo proporcionando los valores de la concentración de cada contaminante, sino también su variabilidad esperada en el tiempo, fundamental para un diseño de del prototipo final.

La caracterización de las aguas ha resultado muy completa, debido al alto número de analíticas realizadas, sin embargo, el alto grado de confidencialidad presente en el proyecto en relación a información interna de los diferentes socios, impiden que se pueda detallar la caracterización completa de las aguas.

Tabla 3. 4 Propiedades del agua RW

	pH	TSS	TOC	DQO	DBO	Aceite & Grasas	TPH (C5-C10)	TPH (C10-C40)	VOC	BTEX
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
MEDIA	8.5	23.0	113.2	571.4	215.5	21.0	9.9	31.9	0.8	1.5
MAXIMA	9.1	33.0	246.1	637.0	246.0	26.8	18.1	55.9	2.1	4.3
MINIMA	7.4	15.0	20.4	444.5	171.3	16.8	1.8	8.0	0.0	0.4

## 3.2 CATALIZADOR

### 3.2.1 Elección del catalizador

La elección de un catalizador óptimo, es fundamental para obtener altos rendimientos en cualquier proceso químico. Específicamente para esta tesis, se ha realizado un estudio de adsorción de la materia orgánica de la PW, mediante diferentes catalizadores en soporte de carbón activo (GAC).

El proceso, tal y como se ha comentado, fundamenta sus principios en la ejecución de dos pasos correlativos, como son la adsorción y la oxidación de los compuestos orgánicos adsorbidos, es por ello, que el soporte elegido para la síntesis del catalizador será carbón activo. Los carbones activos se usan principalmente como adsorbentes con alta efectividad, a bajo coste, para diversas aplicaciones en fase líquida o gaseosa.

Además de esta aplicación más convencional, también se pueden usar como soportes de catalizador, tal y como se ha realizado en esta tesis, debido a su alta porosidad y características químicas específicas como la oxidación / reducción y la capacidad de transferencia de electrones [16].

Las principales características del carbón que afectan al proceso de adsorción son la textura de los poros, la química de la superficie y el contenido de materia mineral. Según la química de la superficie de los carbones activos, esta depende esencialmente de su contenido de heteroátomos, principalmente del contenido en oxígeno presente. Numerosos estudios, han demostrado que los aumentos en el contenido de oxígeno o de grupos funcionales ácidos de los carbonos activados deterioran la adsorción de compuestos orgánicos de la solución acuosa.[17][18][19].

Bajo estas premisas se han desarrollado una serie de catalizadores, impregnados con una serie de metales, la composición de los cuales no será detallada en este estudio por motivos de confidencialidad implícitos al desarrollo de un posible producto de mercado. No obstante, si serán nombrados los carbones que forman parte del soporte de cada catalizador.

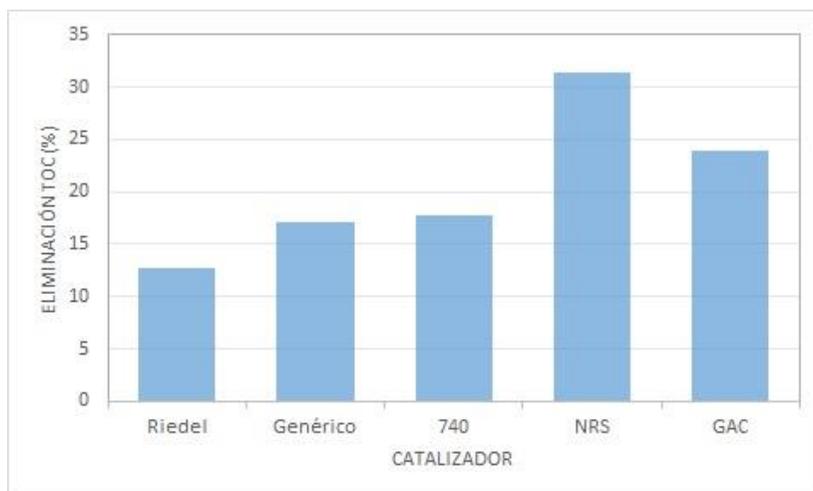
Es por ello, que de aquí en adelante, el catalizador escogido será nombrado como catalizador, carbón activo o por el nombre comercial del carbón.

Cinco carbones activos diferentes fueron testados en condiciones *batch* con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción en el tratamiento de agua sintética PW:

- ❖ Reidel de Haen (CAS N 64365-11-3)
- ❖ Generic activated carbon
- ❖ 740 GR
- ❖ NRS CARBON GA 0.5-2.5 (CAS N 7440-44-0)
- ❖ NORIT GAC830W (CAS N 7440-44-0)

Con el objetivo de evaluar el catalizador con mayor eficiencia de adsorción, se realizaron experimentos de adsorción por lotes durante 24h bajo agitación magnética continua (300 rpm). Para el desarrollo de las pruebas, 0,5 g de cada CA fueron pesados con una balanza de ingeniería *BEL*, modelo *M164A* y se mezclaron con 100 ml de solución PW en matraces Erlenmeyer tapados (vidrio de borosilicato LBG 3.3, 500 ml) a temperatura ambiente. Transcurridas las 24h de experimentación, el carbono orgánico total (TOC) de las muestras de PW, fue analizado mediante el analizador *TOC-L de SHIMADZU*.

Entre los cinco catalizadores con distintos tipos de carbones activos utilizados como soporte, utilizados en el tratamiento de la PW, los catalizadores con NRS Carbon Ga y Norit GAC, mostraron los mejores resultados de adsorción. La siguiente gráfica muestra los resultados obtenidos para los diferentes carbones.



*Figura 3. 4 Eliminación de TOC en el tratamiento de PW en experimentos batch con diferentes Carbones Activos.*

De estos catalizadores, se seleccionó Norit GAC 830W en lugar de NRS Carbon Ga pese a que este último presentaba una adsorción de materia orgánica ligeramente más alta, debido a que la morfología (pellet) del carbón Norit, se ajusta de forma idónea a la operativa del sistema de reacción del prototipo a diseñar. Por el contrario, pese a la mayor adsorción de materia orgánica del carbón NRS, su bajo tamaño de partícula (polvo) hace prever mayores dificultades mecánicas, que pueden derivar en el incremento de los costes operacionales tanto en el diseño del prototipo, como del coste de operación.

De forma excepcional, se repitió el experimento realizado para el catalizador escogido con base Norit GAC 830W, usando únicamente el carbón Norit GAC 830W sin impregnación de ningún metal y se compararon los resultados obtenidos con el catalizador con base Norit GAC830W. El resultado, resultó ser prácticamente el mismo obteniendo una adsorción cercana al 24%, lo que indica que la baja cantidad de metales impregnados en el carbón, catalizarán la reacción durante el proceso de oxidación, pero no tendrán influencia sobre la adsorción.

### 3.2.2 Propiedades del catalizador

La siguiente tabla, muestra las características fisicoquímicas principales que presenta el carbón Norit GAC830W, ofrecidas por el fabricante.

*Tabla 3. 5 Propiedades fisicoquímicas de Norit GAC830W*

Propiedad	Valor
Área Total Superficie (B.E.T.)	1100 m <sup>2</sup> /g
Densidad aparente	485 kg/m <sup>3</sup>
Densidad lavado y secado	425 kg/m <sup>3</sup>
Dureza	95
Tamaño efectivo D10	0.9 mm
Coefficiente uniformidad	1.7
Contenido cenizas	8 Wt.%
pH	Alcalino

Según el proveedor, Norit GAC 830W, es un carbón activado granular adecuado en una amplia gama de aplicaciones como la purificación de agua potable y líquidos de procesos industriales. Además, este carbón es altamente efectivo en las eliminaciones de residuos orgánicos, color, pesticidas, detergentes y solventes clorado que causan problemas de sabor y olor. Además, su especial dureza, lo hace particularmente adecuado para la reactivación térmica, lo que otorga un valor añadido para el uso en nuestro proceso, debido a las constantes regeneraciones térmicas a las que se verá sometido.

La determinación de la superficie específica de un sólido a partir de su isoterma de adsorción, se basa en el cálculo de número de moles de adsorbato que llegan a completar una monocapa ( $n_m$ ) sobre la superficie libre del sólido. Usando el valor del área que ocupa el adsorbato según su empaquetamiento en la superficie ( $a_m$ ) y el número de Avogadro ( $N_A$ ) es posible determinar el área superficial ( $A_s$ ) de la masa de adsorbente según la siguiente ecuación.

$$A_s = n_m \times N_A \times a_m$$

*Ecuación 3- 1*

Para la determinación del área específica, el método Brunauer Emmet y Telles (BET), es uno de los métodos más utilizado, a pesar de las simplificaciones de la teoría del modelo. La ecuación BET, se caracteriza por la consideración de que las únicas fuerzas responsables del proceso de adsorción, son las fuerzas de atracción de tipo van der Waals. Estas fuerzas de naturaleza física, hacen que la ecuación sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física.

El cálculo del área BET, se realiza a partir de una isoterma de adsorción de  $N_2$  a la temperatura de 77 K, asumiendo un área de adsorbato según el empaquetamiento en superficie ( $a_m$ ) igual a  $0,162 \text{ nm}^2$ . En nuestro caso en particular, una pequeña muestra del carbón sin usar, fue sometida a un análisis mediante el equipo experimental *QUADRASORB SI de Quantachrome Instruments*, obteniendo la siguiente isoterma BET.

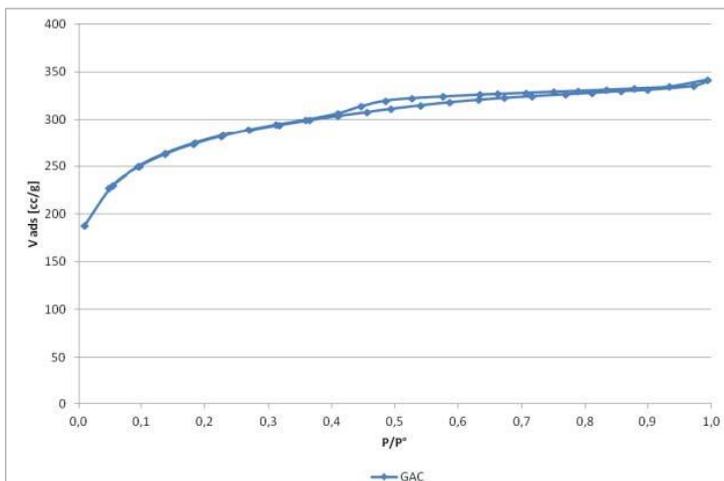


Figura 3. 5 Isoterma BET para GAC 830W

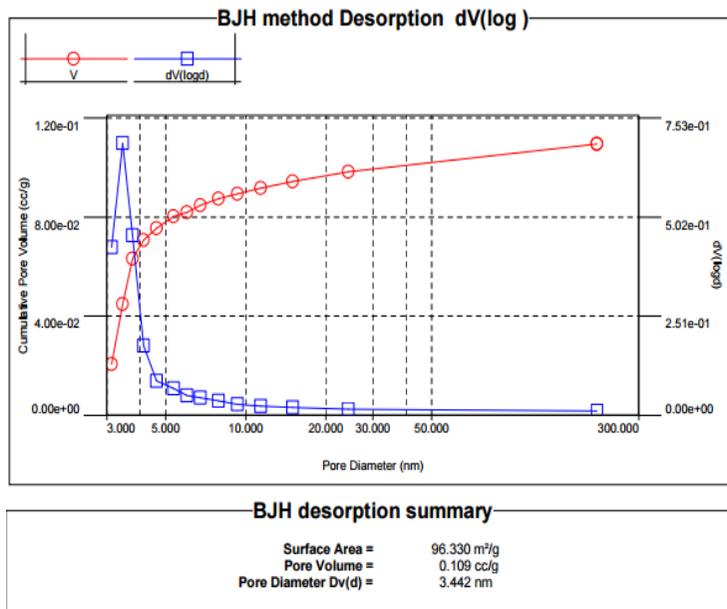


Figura 3. 6 BJH para GAC 830W

Además, el carbón Norit GAC 830W fue sometido a un análisis de microscopía electrónica de barrido o SEM con el equipo JEOL model JSM-6400. Este microscopio electrónico de barrido SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, interactúa con ella y se producen diversos efectos que serán captados y visualizados en función del equipo que utilizemos. De esta forma el equipo SEM, reveló la composición del carbón utilizado, mostrando micrografías interesantes de la morfología del carbón y su superficie.

Tabla 3. 6 Composición del carbón GAC830W

Comp.	C	Al	Si	S	Ca	Fe	Total
<b>Peso %</b>	95,28	0,43	2,1	1,33	0,31	0,55	100

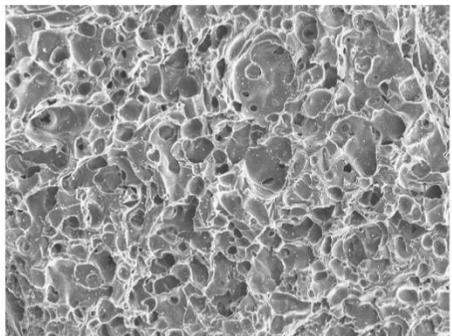
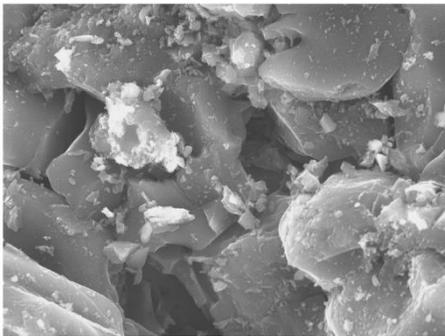
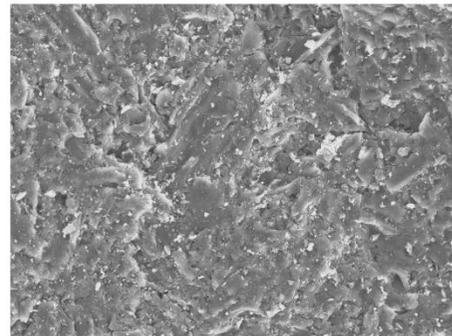
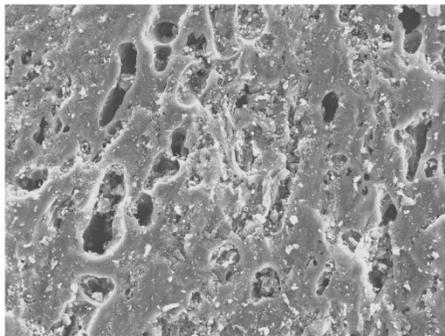


Figura 3. 7 Micrografías del carbón 830 W

Los resultados obtenidos mediante SEM, muestran que la composición del GAC830W está formado de forma mayoritaria por carbón y por otros elementos como Aluminio, Silicio, Azufre, Calcio y Hierro en forma minoritaria. En las micrografías obtenidas de la superficie del material, se pueden observar pequeñas partículas brillantes que corresponden al S y Si indicado en la tabla de composición del material.

## 3.3 PRIMERA ETAPA: ETAPA DE ADSORCIÓN

### 3.3.1 Estudio de la capacidad de adsorción del GAC

Una vez escogido el catalizador más adecuado para llevar a cabo la adsorción de materia orgánica en el proceso, se realizaron pruebas de adsorción con diferentes cantidades de este catalizador con el objetivo de comprobar cuál es su capacidad de adsorción. Las diferentes cantidades de catalizador, fueron introducidas en un matraz Erlenmeyer tapado bajo las condiciones de presión y temperatura ambiente, con un volumen de 100 ml de PW y con una concentración inicial de 102 ppm de TOC, durante 24 h sometida a agitación magnética.

La siguiente figura muestra los resultados obtenidos para las diferentes cantidades de este catalizador.

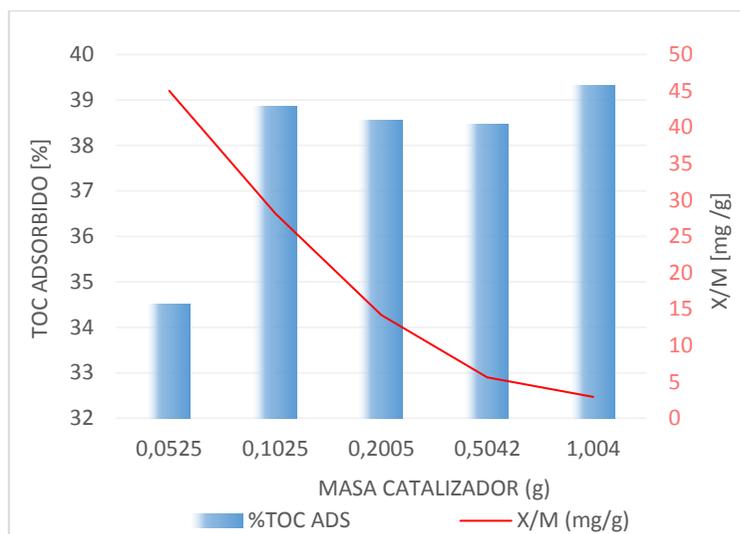


Figura 3. 8 % de TOC adsorbido y X/M para diferentes cantidades de AC.

Tal y como se puede observar en la anterior figura, el resultado obtenido para la cantidad de TOC adsorbido (%) para las cantidades de catalizador de 0,1025 hasta 1,004 es semejante, en torno al 38-39%. Sin embargo, para la masa de 0,0525 se puede observar una disminución de la adsorción hasta el 34%, un 5% inferior al resto de pruebas, lo que podría ser identificativo

como una colmatación del carbón. Los resultados obtenidos, sugieren la posibilidad de que una fracción de la materia orgánica presente en la PW sintética, no disponga de afinidad con la estructura superficial del carbón y por lo tanto la materia orgánica de algunos compuestos no pueda llegar a ser adsorbida en su totalidad. Esta posibilidad, explicaría las bajas capacidades de adsorción de TOC por gramo de catalizador ( $X/M$ ), en los experimentos con mayor cantidad de catalizador, debido a que, a pesar de que el carbón aún pueda tener capacidad de adsorción, no ha podido adsorber el total de materia orgánica debido a la baja afinidad de algunos compuestos y la adsorción completa de los compuestos afines.

El análisis de la composición de los compuestos que forman la PW, muestran que la concentración de TOC correspondiente a los aromáticos BTEX, fenol y HAP en la PW, corresponde aproximadamente al 30%, un valor cercano a la eliminación de TOC obtenida de forma experimental, lo que hace presuponer cierta afinidad del carbón por la adsorción de estos compuestos y baja o nula capacidad para adsorber el resto de compuestos, lo que confirmaría la teoría de las afinidades.

Por otro lado, si se observa la cantidad de materia orgánica adsorbida, en términos de TOC, por gramo de carbón, se obtiene que la capacidad de adsorción para el carbón va aumentando a medida que la masa de carbón utilizada es menor, resultando un valor máximo de 45 mg TOC/ g de catalizador para la carga de catalizador de 0,0525, dato que puede ser interpretado como la capacidad de adsorción máxima, ya que como se ha podido observar esta cantidad de carbón parece estar totalmente saturado.

### 3.3.2 Estudio del tiempo de equilibrio

El estudio del tiempo de equilibrio, es un parámetro que puede ser determinado a través de un experimento de adsorción de la materia orgánica en función del tiempo. Para la realización de la parte experimental, diferentes cantidades del catalizador, fueron introducidas en un matraz Erlenmeyer tapado bajo las condiciones de presión y temperatura ambiente, con un volumen de 100 ml de PW y con una concentración inicial

de 102 ppm de TOC, durante 24 h sometiendo las soluciones a agitación magnética.

El tiempo de equilibrio, se obtendrá a partir de la siguiente figura, donde se grafican los valores de cantidad adsorbida  $X/M$ , expresados en mg TOC/g catalizador, en función del tiempo, expresado en minutos para diferentes masas de carbón a lo largo del tiempo.

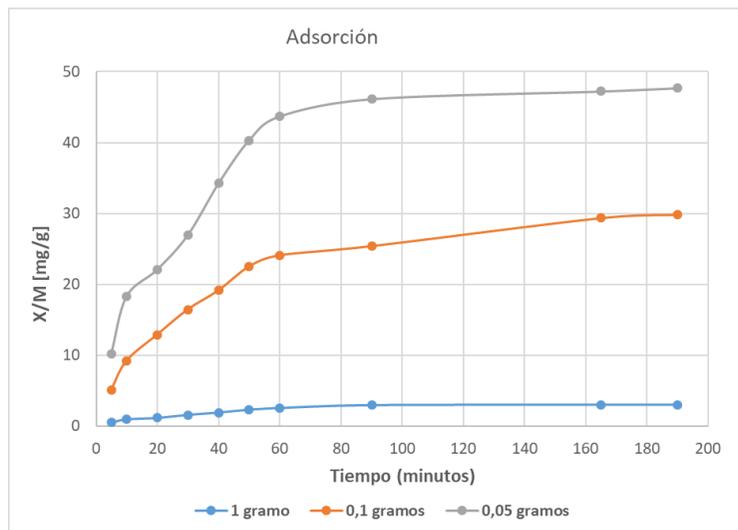


Figura 3. 9 Adsorción de TOC en el tiempo.

La anterior figura, permite determinar que el tiempo de equilibrio para cada experimento fue de 1 hora, el cual se establece en el momento en que la variación de la concentración de la solución disminuye de forma abrupta. Este dato, nos permite conocer con exactitud en que momento, expresado en minutos, el adsorbente completará la adsorción de la materia orgánica adsorbible en la PW. Expresado de otra manera y extrapolado a la fase de desarrollo, el tiempo de equilibrio nos permite conocer que tiempo de residencia tendrá el proceso en la fase de adsorción, un parámetro clave en el diseño del reactor de lecho fijo.

### 3.3.3 Estudio de la influencia de la matriz de las aguas en la adsorción

Tal y como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el problema que se plantea en esta tesis, fundamenta su objetivo en la eliminación de materia orgánica de aguas de extracción petrolífera. Estas aguas, clasificadas como PW o RW en función de su origen, guardan características similares en base a su composición, sin embargo, difieren en buena medida según el grado de salinidad de la matriz que las conforma.

La salinidad de las aguas toma especial relevancia cuando el proceso abarca adsorciones de compuestos orgánicos, por ello, se han realizado una serie de experimentos donde se ha estudiado de forma individual la influencia que la salinidad de la matriz tiene sobre la adsorción de los diferentes compuestos en el adsorbente.

Los experimentos de adsorción se han realizado a la temperatura de 25°C y a presión ambiente. Las soluciones iniciales, se prepararon disolviendo los compuestos en agua MilliQ o en agua de mar. Para la solución con matriz de agua salada, se utilizó el agua utilizada para la síntesis de PW (agua de mar, Mar Mediterráneo, Barcelona), mientras que, para la matriz de agua no salada, se utilizó agua MiliQ obtenida de los laboratorios de la Universidad Rovira i Virgili.

Se colocaron diferentes cantidades del catalizador seleccionado, entre 0 y 3 g con un tamaño de partícula entre 100-150  $\mu\text{m}$  en una botella cerrada que contiene 100 mL de un solo componente PW (es decir, tolueno, xileno, fenol, naftaleno, ácido acético, ácido propiónico o ácido malónico). El pH no se ajustó y el tiempo de equilibrio se estableció en 24 h, para asegurar una completa adsorción, ya que los estudios preliminares han demostrado que el equilibrio se logra a la hora. Tras las 24 horas, las soluciones se filtraron a través de membranas de filtro de 0,20  $\mu\text{m}$  y se analizaron mediante el equipo de análisis (TOC).

Las siguientes gráficas muestran los resultados obtenidos para los experimentos mencionados.

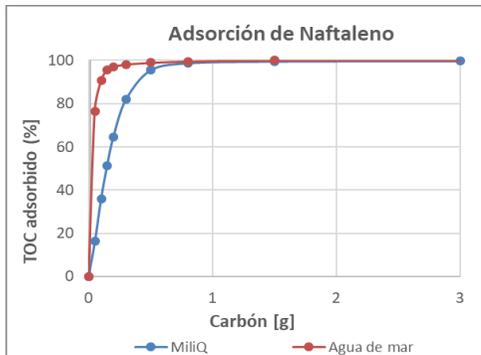


Figura 3. 10 Adsorción de Naftaleno

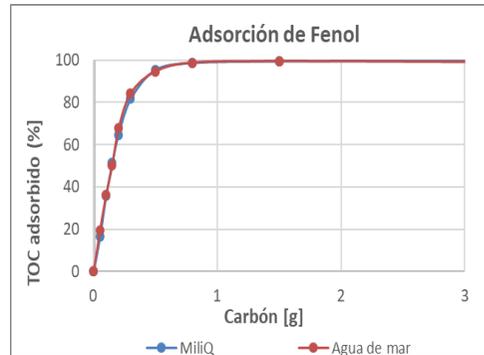


Figura 3. 11. Adsorción de Fenol

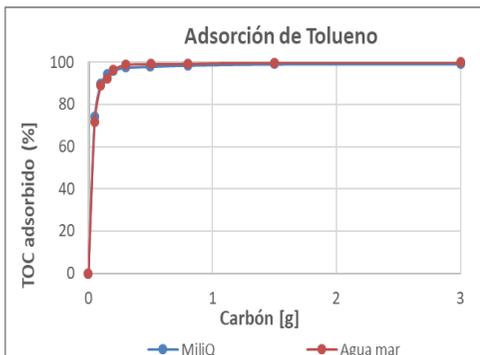


Figura 3. 12 Adsorción de Tolueno

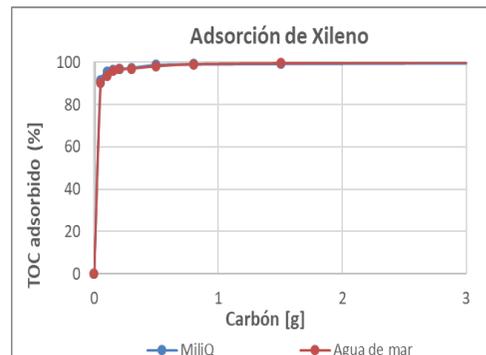


Figura 3. 13. Adsorción de Xileno

Las anteriores figuras, muestran la afinidad existente entre el GAC y los compuestos BTEX, Fenol y HAP, al completarse totalmente la adsorción. Respecto a la influencia de la salinidad de la matriz sobre estos compuestos, se puede concluir que no existe influencia alguna en la capacidad o velocidad de adsorción de los compuestos al variar la matriz y que por lo tanto la adsorción se produce de la misma forma independientemente de la salinidad que tenga la solución.

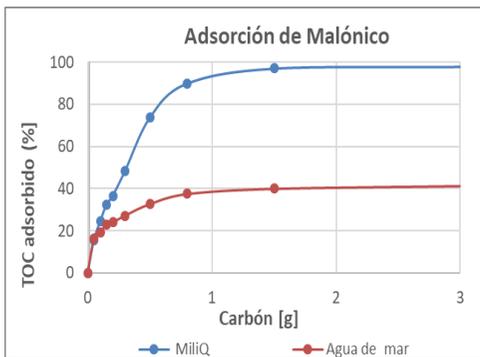


Figura 3. 14 Adsorción de Malónico

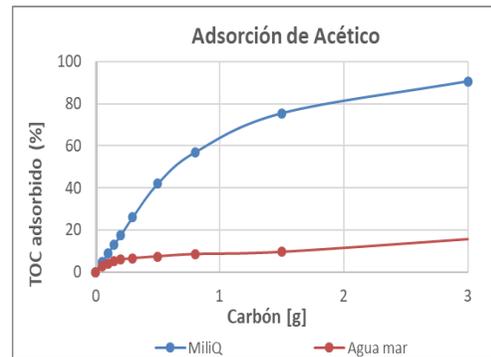


Figura 3. 15. Adsorción de Acético

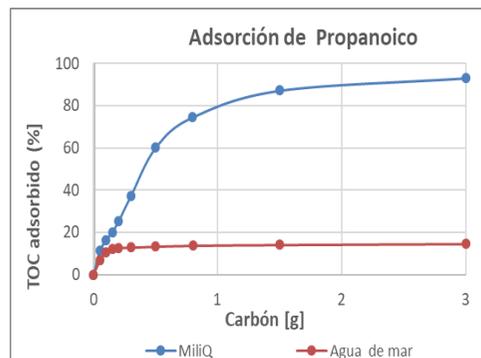


Figura 3. 16 Adsorción de Propanoico

El resultado de la adsorción de los ácidos en GAC, muestra que independientemente de la matriz utilizada para las soluciones, la adsorción no se realiza de forma completa, al contrario de lo sucedido con los otros compuestos estudiados. Los compuestos ácidos, pueden tener una menor interacción con los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activo, traduciéndose en la baja adsorción observada.

La adsorción de iones desde soluciones acuosas sobre carbón activado se debe a las interacciones entre los iones en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón [20]. Los resultados obtenidos en materia de adsorción, muestran la alta influencia que la matriz de la solución tiene para los compuestos ácidos, mientras que para las soluciones con una matriz de agua MiliQ y nula concentración de iones, la adsorción se realiza prácticamente de forma completa, cuando la matriz

de la solución es agua de mar y por lo tanto con un alto contenido en iones, la adsorción se reduce drásticamente.

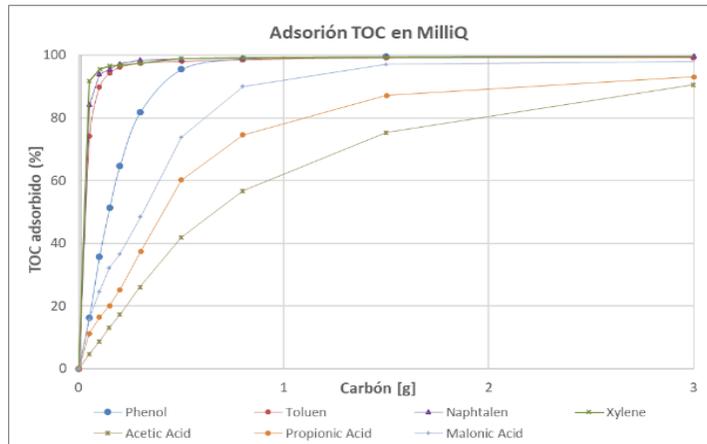


Figura 3. 17 Adsorción en MilliQ

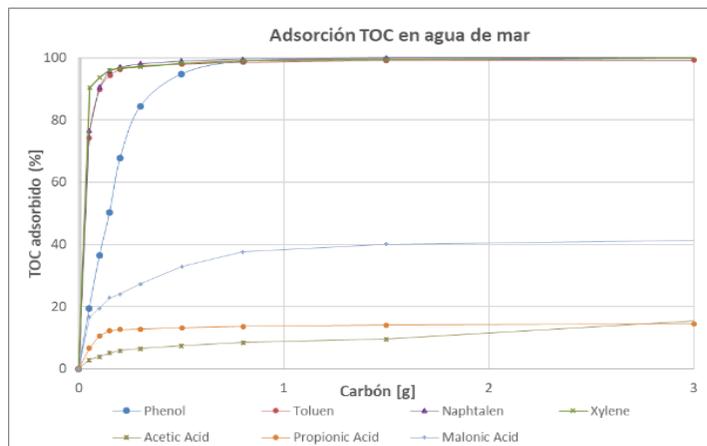


Figura 3. 18. Adsorción en agua de mar.

Tal y como se puede observar en las anteriores gráficas, queda reflejado que prácticamente la totalidad del TOC queda adsorbido si la matriz que conforma el agua a tratar, es agua MilliQ. Por el contrario, existen inconvenientes en la adsorción de los compuestos ácidos, cuando la matriz que conforma el agua se trata de agua de mar. De esta forma, es posible observar que la eficiencia de adsorción de ácido acético se reduce de 90.5% a un 15,5%, para el ácido propiónico de un 93% a un 14.5 % y para el ácido malónico del 98% al 41,3%. Adquiere especial relevancia, la hipótesis del

bajo rendimiento de adsorción debido a la presencia de iones en la matriz, que compiten por la interacción con los grupos funcionales del carbón con los compuestos ácidos. Es, por tanto, el agua con matriz de agua de mar, la que limitará los pasos a seguir en el escalado de los experimentos hasta el prototipo de planta objetivo.

### 3.3.4 Isotermas de adsorción

Para evaluar las características del equilibrio de adsorción de los diferentes compuestos, los datos experimentales fueron ajustados a dos modelos de isotermas de adsorción: modelo de Langmuir y de Freundlich. La evaluación de los parámetros de los modelos permite interpretar aspectos tales como mecanismo de adsorción, propiedades de la superficie y afinidad entre adsorbato y adsorbente.

La isoterma de adsorción de Langmuir es un modelo teórico utilizado ampliamente en los estudios de adsorción en batch, puesto que permite obtener información sobre el mecanismo de adsorción. En este modelo, se asume que la adsorción se produce en monocapa, y tiene lugar en sitios específicos de la superficie del adsorbente de manera homogénea. Por tanto, considera que todos los sitios son idénticos y tan sólo puede ser adsorbida una molécula por sitio [21].

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico, el cual supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que se produce un crecimiento en multicapas. También se considera que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades; en primer lugar, se ocupan los sitios de adsorción por enlaces más fuertes, y a medida que los sitios activos incrementan su ocupación, las fuerzas de enlace decrecen [22].

Seguidamente, se pueden observar estas gráficas, para cada uno de los compuestos que forman parte de la PW y RW, dónde  $X/M$  viene expresada como g adsorbato/g adsorbente(catalizador) y TOC en mg/L se trata de la concentración del carbón orgánico presente en el equilibrio.

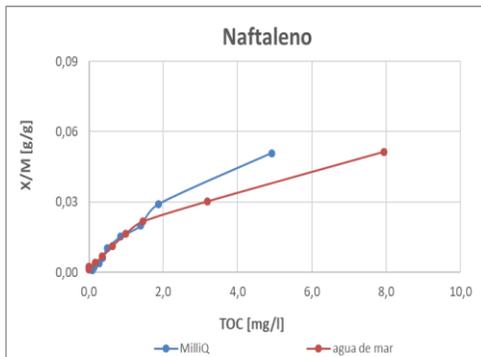


Figura 3. 19 Isoterma de adsorción del Naftaleno.

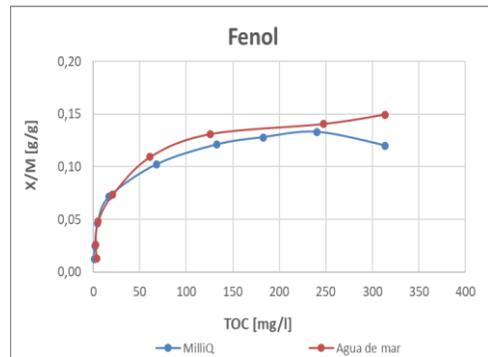


Figura 3. 20. Isoterma de adsorción del Fenol.

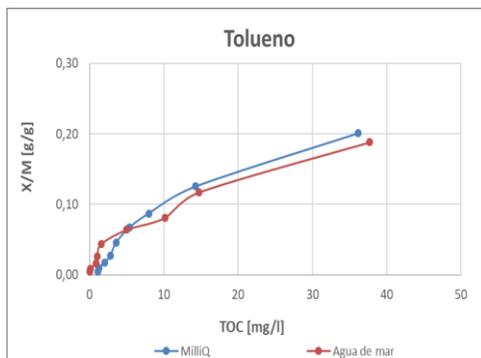


Figura 3. 21 Isoterma de adsorción del Tolueno.

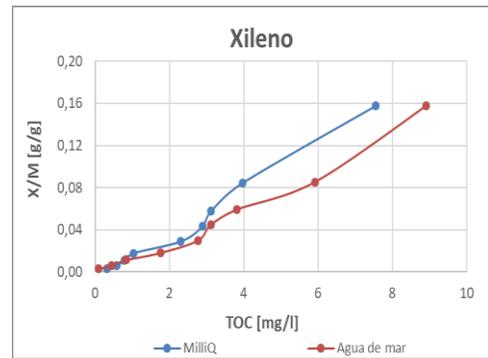


Figura 3. 22. Isoterma de adsorción del Xileno.

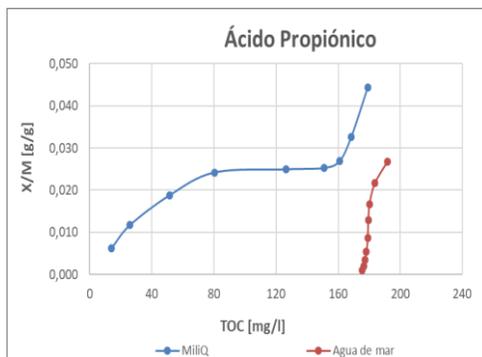


Figura 3. 23 Isoterma de adsorción del Propiónico.

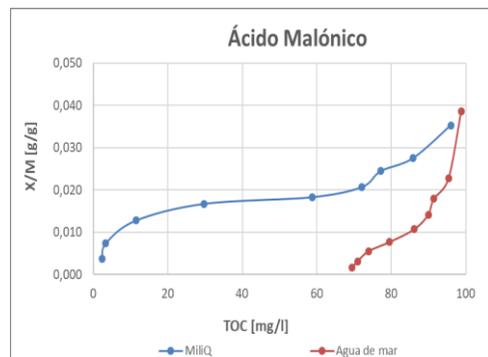


Figura 3. 24. Isoterma de adsorción del Malónico

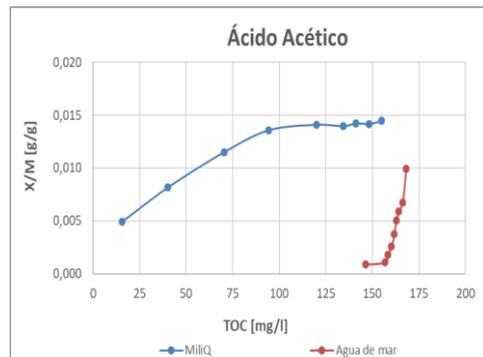


Figura 3. 25. Isoterma de adsorción del Acético.

Las figuras anteriores, arrojan unos resultados fácilmente interpretables en materia de adsorción, confirmando la tendencia que tienen los compuestos a ser fácilmente adsorbidos en una matriz de agua MiliQ. Por el contrario, queda claramente reflejado, el problema existente de la adsorción de los compuestos ácidos en una matriz de agua de mar.

Tal y como ya se ha comentado, los resultados experimentales, se han ajustado a los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich, expresados según las ecuaciones siguientes:

$$X/M = (X/M)_{m\acute{a}x} \cdot K_L C / (1 + K_L C) \quad \text{Ecuación 3-2}$$

$$X/M = K_F C^{1/n} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

Para el modelo de Langmuir, (X/M) representa la cantidad total de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente o catalizador [g/g] en el equilibrio, (X/M)<sub>máx.</sub>, es la capacidad de adsorción máxima del material expresado en términos de [g/g] y K<sub>L</sub>, es la constante de adsorción en el equilibrio para la Ecuación de Langmuir (Ec. 3-2).

Para el modelo de Freundlich, K<sub>f</sub> y 1/n son constantes empíricas y parámetros de la isoterma de Freundlich. La constante K<sub>f</sub> (mg/g), es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción y la magnitud 1/n es una medida de la intensidad de adsorción, directamente asociada a la

eficiencia de la adsorción, denominado también factor de heterogeneidad [23] [24], dónde valores de  $0 < 1/n < 1$  indican una adsorción favorable.

Los resultados obtenidos en los ajustes, son mostrados en la siguiente tabla.

Tabla 3. 7 Propiedades fisicoquímicas del carbón Norit GAC830W

Compuesto	MATRIZ	Freundlich			Langmuir		
		1/n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	(X/M) <sub>max</sub>	R <sup>2</sup>
Fenol	MiliQ	0,3632	0,01954	0,9214	0,1053	0,1294	<b>0,9944</b>
	Agua Mar	0,3327	0,024188	0,9518	0,056597	0,151403	<b>0,9923</b>
Naftaleno	MiliQ	1,0901	0,016611	<b>0,971</b>	0,125742	0,138221	0,6362
	Agua Mar	0,5919	0,01396	0,9852	0,300696	0,07278	<b>0,9906</b>
Tolueno	MiliQ	0,9144	0,010622	0,9373	0,047734	0,316236	<b>0,9977</b>
	Agua Mar	0,5479	0,025386	<b>0,9804</b>	0,358767	0,121299	0,9131
Xileno	MiliQ	1,2351	0,013271	<b>0,9843</b>	-0,0864	-0,12116	0,721
	Agua Mar	0,8832	0,015955	<b>0,9538</b>	10,30921	0,001073	0,1415
Propanoico	MiliQ	0,641	0,00133	0,9412	0,018855	0,035644	<b>0,9764</b>
	Agua Mar	33,45	2,54E-78	0,6227	-0,00549	-3E-05	<b>0,8305</b>
Malónico	MiliQ	0,4672	0,003325	0,9234	0,062104	0,027951	<b>0,9326</b>
	Agua Mar	8,5433	7,52E-19	<b>0,9498</b>	-0,0022	-0,0103	0,8984
Acético	MiliQ	0,4632	0,001463	<b>0,9702</b>	0,027279	0,017124	0,9582
	Agua Mar	17,475	1,04E-41	0,9037	-0,00712	-0,00014	<b>0,9424</b>

De los resultados obtenidos en los ajustes de las isothermas a los modelos de Freundlich y Langmuir, se puede deducir que, de forma generalizada, los compuestos que se tienen, se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir. En concreto, se tiene el ejemplo del compuesto Fenol, el cual se ajusta de forma satisfactoria a la ecuación de Langmuir, obteniendo valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,99.

Los peores resultados que se obtienen en el ajuste de las isothermas al modelo de Langmuir, corresponde a los productos Xileno y Naftaleno, dos productos que, debido a su alta insolubilidad en agua, han tenido que ser añadidos en muy baja concentración y de forma simultánea con una pequeña cantidad del surfactante Triton-X-100 (Sigma-Aldrich) con el

objetivo de completar la máxima disolución posible. Estos motivos, pueden ser los detonantes de obtener un ajuste poco óptimo de la isoterma para el modelo de Langmuir.

### 3.3.5 Determinación del tiempo de residencia

Determinado el catalizador adecuado para la adsorción de los compuestos orgánicos que conforman el agua a tratar y conocido de antemano cuando se realiza el equilibrio para los experimentos en Batch, se ha considerado la realización de experimentos en continuo con este mismo catalizador y con PW sintética con matriz de agua de mar, dada la menor eficiencia del proceso con estas aguas frente a las RW. De esta forma, el estudio centra la investigación en el escenario más restrictivo, como base para el futuro diseño de la planta. El objetivo principal de estos experimentos en continuo, es optimizar el tiempo de residencia mínimo necesario, para que se produzca de forma óptima la adsorción de los compuestos orgánicos en el carbón activo/catalizador elegido.

Para la realización de la experimentación en modo continuo, se ha utilizado un reactor de acero inoxidable AISI-316 L de volumen 100 ml, dónde se ha confinado un lecho fijo catalítico de 100g de carbón activo GAC 830W. La PW a tratar, se ha impulsado mediante una bomba peristáltica 200 series multi-channel scientific pump 205S/CA (P-01), variando los caudales de impulsión para observar el efecto de estos en el tiempo de residencia del reactor.



Figura 3. 26 Bomba peristáltica

El conjunto de muestras obtenidas, tanto las muestras iniciales como las muestras tratadas, han sido filtradas mediante una Jeringa con filtros de Nylon con una porosidad de  $0.2 \mu\text{m}$  y posteriormente analizadas en el analizador Shimadzu TOC-L CSN.



Figura 3. 27. Equipo de medicion TOC

La siguiente figura, muestra, muestra de forma simplificada el montaje realizado para el tratamiento de adsorción en continuo.

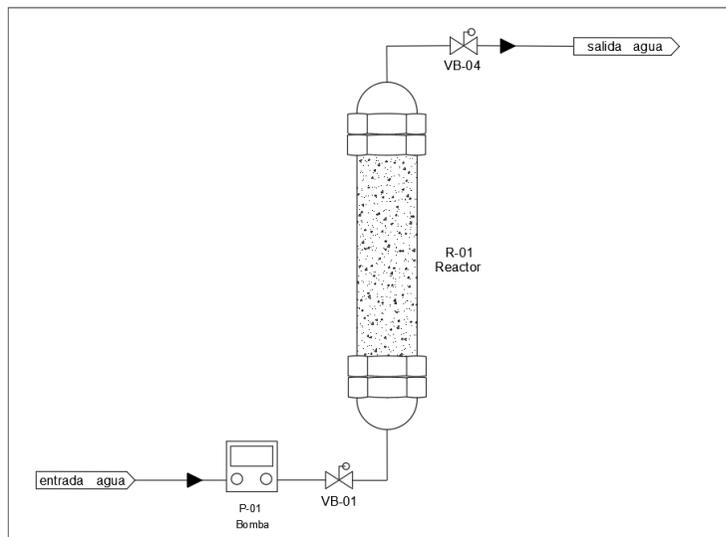


Figura 3. 28 Esquema de montaje de adsorción en continuo.

La PW a tratar, será impulsada por la bomba peristáltica P-01 al inferior del reactor de lecho confinado. El volumen de agua, atravesará el lecho del reactor, produciéndose la adsorción de la materia orgánica contenida en la solución y finalmente esta agua abandonará el reactor por la parte superior.

Los experimentos realizados para la determinación del tiempo de residencia, se han llevado a cabo durante más de 700 horas, durante las cuales se ha variado el caudal de agua tratada en dos ocasiones para comprobar el efecto del tiempo de residencia en la adsorción de los diferentes compuestos orgánicos. Conocido de antemano, que el equilibrio de las adsorciones para los experimentos en batch, es de una hora y que, para tiempos inferiores, la adsorción no resulta completa, se han realizado experimentos comparativos para un tiempo de residencia de 1 y 2 horas. La siguiente gráfica muestra los resultados obtenidos.

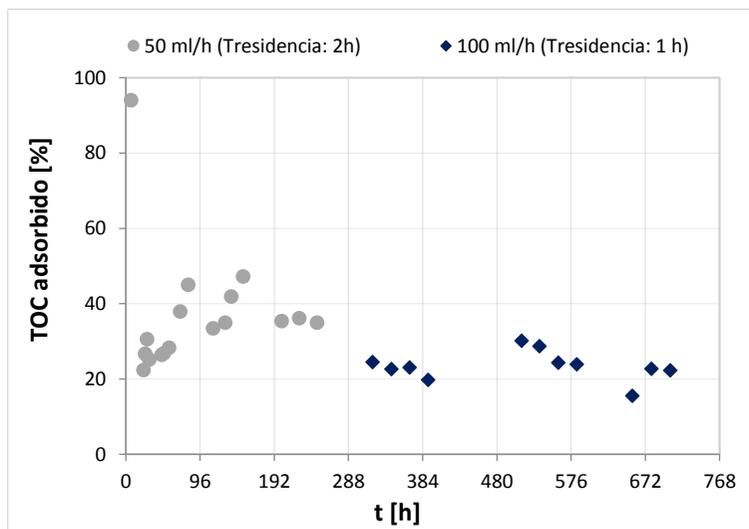


Figura 3. 29 . Experimento en continuo para caudales de 50 y 100 ml/h.

Los resultados obtenidos, evidencian que un mayor tiempo de residencia permite al carbón obtener una mayor adsorción de los compuestos orgánicos. Para tiempos de residencia de 2 horas, la adsorción media de TOC es de un 36%, mientras que para tiempos de residencia el valor obtenido es de un 23%. Queda claramente constatado que un mayor tiempo de residencia influye de forma óptima en la adsorción, pero no

confirma que en el escalado industrial el tiempo de residencia óptimo sea de 2 horas ya que, al no obtener una diferencia muy acentuada entre ambos tiempos de residencia, será necesario tener en cuenta otros parámetros como pueden ser el valor económico del catalizador, el valor objetivo de TOC, etc.

## 3.4 SEGUNDA ETAPA: ETAPA DE REGENERACIÓN

Cabe mencionar que el objetivo principal de sintetizar un catalizador, viene motivado por la consecución exitosa de esta segunda etapa, dónde se realizarán las pruebas de regeneración a través de una oxidación de la materia orgánica. Tal y como ya se ha comentado con anterioridad, el carbón Norit GAC830W, ha sido sometido a un tratamiento de impregnación y dispersión de diferentes metales nobles para lograr y optimizar el proceso de la oxidación química de los diferentes compuestos orgánicos que han quedado adsorbidos en el adsorbente. Por motivos de confidencialidad<sup>1</sup>, no se aportará información sobre la composición de metales de este catalizador. También se reservará y clasificará como confidencial la forma de preparación de dicho catalizador y posterior activación.

### 3.4.1 Vida útil del catalizador

Para conocer de antemano la vida útil del catalizador, este fue sometido a una serie de experimentos en continuo, basados en un sistema en dos etapas. La primera etapa, ya realizada en experimentos anteriores, corresponde a la etapa de adsorción de los diferentes compuestos orgánicos que componen el agua a tratar, mediante un reactor en continuo de lecho catalítico confinado.

La segunda etapa, corresponderá a la realización de una oxidación de los diferentes compuestos orgánicos adsorbidos en el adsorbente, teniendo como objetivo final la eliminación de dichos compuestos a la vez que se regenera el catalizador, según la reacción siguiente:



<sup>1</sup> APLICAT S.L considera que este catalizador puede devenir un producto comercial en un futuro inmediato y por tanto se reserva el derecho de confidencialidad del mismo.

La siguiente figura, muestra de forma simplificada el diseño empleado a escala de laboratorio para el tratamiento de efluentes procedentes de la industria del petróleo y gas, mediante un sistema en dos etapas.

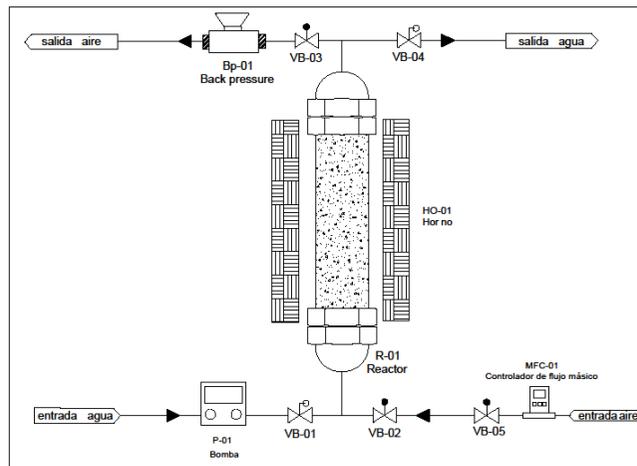


Figura 3. 30 Esquema de montaje de adsorción en continuo y regeneración.

Tal y como se puede observar en la figura, la etapa de adsorción correspondería a la aspiración del agua a tratar, mediante la bomba P-01. Al igual que ya se hizo para el experimento del cálculo del tiempo de residencia. El efluente contaminado, será impulsado mediante la bomba P-01 y a través de la válvula de bola VB-01 al interior del reactor, dónde se producirá la adsorción de la materia orgánica debido a la interacción de los compuestos orgánicos con el catalizador.

El sistema de pantalla digital de la bomba P-01, nos permitirá regular el caudal y por lo tanto controlar en todo momento el tiempo de residencia del agua en el interior del reactor. La salida de esta agua, se dirigirá a un depósito de recogida de muestra tratada, a través de la válvula de bola VB-04. Para que el agua realice este circuito, en esta primera etapa de adsorción, hay que mantener las válvulas de bola VB-02 y VB-03 permanentemente cerradas, con el fin de evitar caminos alternos. Una vez finalizada la etapa de adsorción y por consiguiente el colmatado del catalizador, se procederá a la etapa de regeneración.

Para esta segunda etapa, inicialmente, se parará la bomba P-01 y el primer paso para el inicio de la regeneración, consistirá en el vaciado del agua de matriz salina<sup>2</sup> contenida en el interior del reactor al finalizar la etapa de adsorción. Seguidamente, se realizará un llenado parcial (80% del volumen del reactor) con agua MiliQ, con el objetivo de evitar incrustaciones salinas en el interior del reactor o deposiciones igualmente salinas que pudieran envenenar el catalizador, durante la fase térmica de la etapa de regeneración. El llenado parcial del reactor (80%) tiene como objetivo evitar que el aire introducido en el sistema, para la realización de la oxidación, no arrastrase el agua contenida en el mismo. Inmediatamente después del llenado del reactor, se abrirán las válvulas de bola VB-03 y VB-05 y se cerrarán las válvulas VB-01 y VB-04.

Se procederá entonces a fijar el caudal de aire necesario, mediante el controlador de flujo másico MFC-01, instalado en planta. Una vez asegurado que la línea de aire de salida del controlador másico se encuentra a presión y que la válvula *Back pressure* BP-01 se encuentra totalmente abierta, se procederá a la apertura de la válvula VB-02 y se comprobará que el aire circula a través del reactor.

Posteriormente, se regulará la presión del sistema mediante la válvula BP-01 y se fijará el *Setpoint* de temperatura del horno que controlará la temperatura del lecho catalítico. Esta acción, permitirá que el aire circule a través del lecho catalítico inundado y salga a través de la BP-01 al exterior, permitiendo la oxidación de los compuestos orgánicos retenidos en el catalizador. La temperatura del sistema, favorecerá la desorción de los compuestos orgánicos adsorbidos en el catalizador y su posterior oxidación, mientras que las altas presiones mantendrán el agua en el interior del reactor en estado líquido, impidiendo que el catalizador se quemase debido a las altas temperaturas.

<sup>2</sup> En el caso de que la matriz del agua tratada sea agua no salina, únicamente se realizará un vaciado del sistema hasta el 80% del volumen del reactor, evitando el cambio de agua contenida en el reactor.

Con el objetivo fijado en la optimización del tiempo para la realización de los experimentos planteados, se decidió utilizar Fenol como único compuesto orgánico para la síntesis del agua a tratar, prescindiendo de otros compuestos orgánicos como ácidos, con poca afinidad para ser adsorbidos en el GAC. La experiencia de resultados obtenidos con anterioridad, revelan que el Fenol y el adsorbente escogido presentan una elevada afinidad, que comportará que el tiempo de adsorción del compuesto orgánico se minimice y de la misma manera el tiempo de colmatado del adsorbente, optimizando así los tiempos de experimentación.

El Fenol utilizado para la PW, fue disuelto en una matriz de real de agua de mar (Mar Mediterráneo, Barcelona) con el objetivo de sintetizar un agua, representativa del agua obtenida en el escenario *Upstream*. Para esta primera etapa, se ha utilizado un reactor de acero inoxidable AISI-316 L de volumen 40 ml, dónde se ha confinado un lecho fijo catalítico de 20g de catalizador. Para la síntesis de la PW, se utilizó la cantidad de 1000 ppm de TOC a partir de Fenol. Las condiciones de operación, quedan reflejadas en la siguiente tabla:

Tabla 3. 8 . Condiciones de operación. Etapa de adsorción

	Valor	Unidades
Volumen reactor	40	ml
Catalizador	20	g
Caudal agua	40	ml/h
Tiempo de residencia	1	h
Temperatura	Ambiente	°C
Presión	Atmosférica	bar

Durante la primera etapa de adsorción y al igual que en experimentos anteriores, el conjunto de muestras obtenidas, tanto las muestras iniciales como las muestras tratadas, han sido filtradas mediante una Jeringa con filtros de Nylon con una porosidad de 0.2  $\mu\text{m}$  y posteriormente analizadas en el analizador Shimadzu TOC-L CSN. Esta etapa de adsorción, se prolongará mientras los análisis evidencien que existe una adsorción clara de los compuestos orgánicos en el catalizador y que, por tanto, este no ha

sufrido colmatación alguna. La progresiva reducción de la diferencia de resultados del Carbono Orgánico Total, TOC, entre la muestra de entrada al sistema y de la muestra de salida, determinará el progresivo agotamiento de la capacidad de adsorción del catalizador. Una vez alcanzado el límite de colmatación del catalizador, se iniciará la etapa de regeneración bajo las condiciones de tratamiento reflejadas en la siguiente tabla.

*Tabla 3. 9 Condiciones de operación. Etapa de regeneración.*

	Valor	unidades
Volumen reactor	40	ml
Volumen agua reactor	32	ml
Tiempo de regeneración	25	h
Caudal aire	1,8	l/h
Temperatura lecho catalítico	180	°C
Presión reactor	20	bar

El primer experimento de adsorción se prolongó durante aproximadamente 290 horas, dónde el TOC adsorbido [mg] por catalizador [g] correspondió a 230 mg/g un valor que supera las expectativas generadas en los primeros experimentos del estudio de la capacidad de adsorción, realizados en modo batch, dónde los valores máximos correspondían a valores cercanos a los 50 mg/g. La bibliografía, identifica capacidades de adsorción para un carbón típico entorno a los 160mg/g [25], un valor razonablemente semejante al obtenido en nuestro primer ciclo de adsorción. Otros artículos, llegan incluso a identificar capacidades de adsorción de hasta 300-400 mg/g [26] en los experimentos realizados.

La siguiente gráfica muestra la tendencia de adsorción del Fenol en el catalizador con el tiempo.

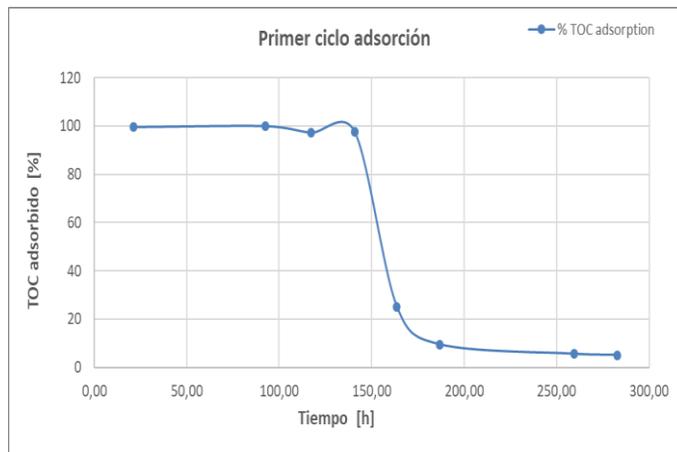


Figura 3. 31 . TOC adsorbido Vs tiempo. Primer ciclo de adsorción.

El primer ciclo de adsorción, se prolongó durante aproximadamente unas 290 horas de experimentación, sin embargo, la capacidad de adsorción máxima quedó mermada una vez alcanzadas las 150h. A partir de este momento, es apreciable como la capacidad de adsorción sufre un abrupto descenso, mostrando de forma concluyente una evidente y progresiva colmatación del catalizador, la cual queda reflejada a lo largo del transcurso de las últimas horas de experimentación. Los mg totales de carbón orgánico adsorbidos correspondieron a 4661mg, equivalente a una capacidad de adsorción del 23% y el valor X/M [mg TOC adsorbidos /g Catalizador] tal y como ya se ha comentado, correspondió a 230 mg/g.

Alcanzada de forma clara la colmatación del catalizador, se procedió a la primera fase de regeneración según las condiciones indicadas en la **tabla 3.9** y posteriormente a un nuevo ciclo de adsorción. Los resultados son representados en la siguiente figura.

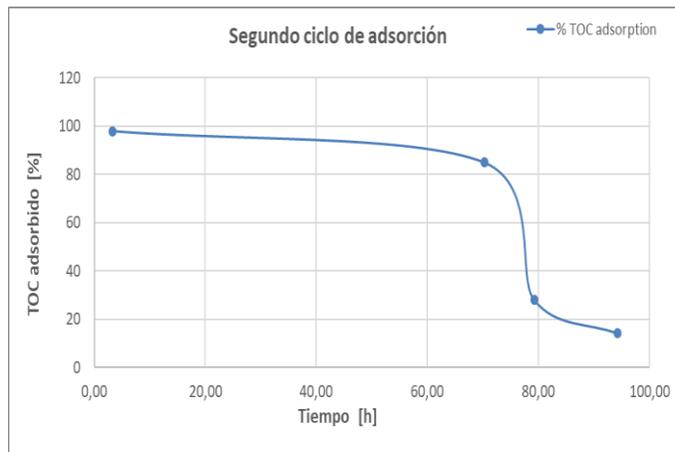


Figura 3. 32 TOC adsorbido Vs tiempo. Segundo ciclo de adsorción.

El resultado obtenido en este segundo ciclo de adsorción, muestra que el carbón activo ha recuperado parte de su capacidad de adsorción y por lo tanto evidencia que la etapa de regeneración se ha producido en mayor o menor grado. Los resultados muestran que para este segundo ciclo de adsorción la materia adsorbida (2487mg) ha correspondido a prácticamente la mitad de lo obtenido en el primer ciclo de adsorción (4661mg), lo que indica una disminución de la capacidad de adsorción de un 23% hasta un 12%. El valor de X/M para este segundo ciclo de adsorción, corresponde a 122mg/g.

Una vez alcanzado el punto de colmatación del catalizador en este segundo ciclo, se procede al tercer ciclo de regeneración con el objetivo de realizar la oxidación del compuesto orgánico y una nueva regeneración del catalizador. La siguiente figura, muestra los resultados obtenidos para el tercer ciclo de adsorción una vez completado la etapa de regeneración para el catalizador por segunda vez.

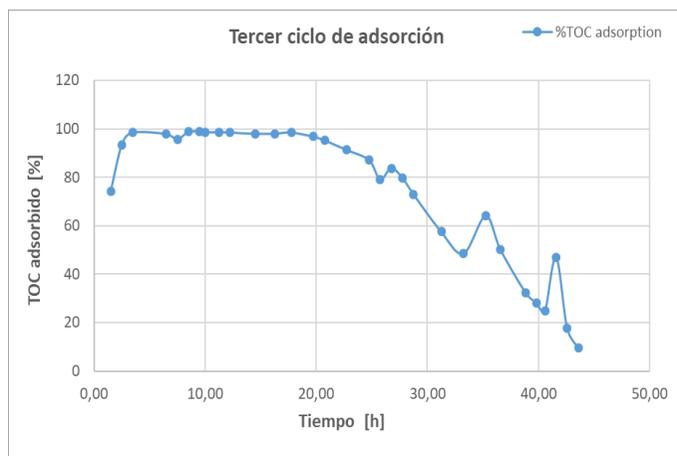


Figura 3. 33 TOC adsorbido Vs tiempo. Tercer ciclo de adsorción.

El tercer ciclo de adsorción muestra una recuperación parcial de la capacidad de adsorción respecto al segundo ciclo de adsorción, obteniendo un total de 1288 mg de carbón orgánico total adsorbido, equivalente a una capacidad de adsorción del 7,5%, disminuyendo así aproximadamente un 4% la capacidad respecto al segundo ciclo de adsorción. El valor obtenido para X/M corresponde a 64 mg/g, reflejando claramente la pérdida gradual de capacidad de adsorción del carbón a lo largo del seguido de regeneraciones.

A pesar de que el carbón presenta una disminución de la capacidad de adsorción con cada ciclo, el valor obtenido de 7,5% para el tercer ciclo alienta a continuar con el estudio de la vida útil del catalizador. La siguiente figura, muestra los resultados obtenidos para el cuarto ciclo de adsorción, después de haber sometido al catalizador a la tercera regeneración.

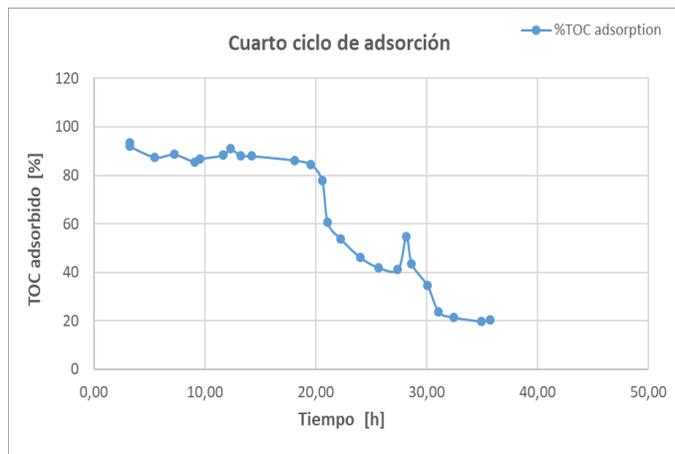


Figura 3. 34. TOC adsorbido Vs tiempo. Cuarto ciclo de adsorción.

Los resultados de este cuarto ciclo de adsorción muestran que la tercera regeneración del catalizador produce nuevamente una disminución de la capacidad de adsorción. Para este cuarto ciclo, 463 mg de TOC han sido adsorbidos a lo largo de algo más de 35 horas de experimentación, obteniendo una adsorción del 4,7% y un X/M de 40,14 mg/g.

Este cuarto ciclo de regenerado, precedió al quinto ciclo de adsorción en el cual se obtuvieron los resultados reflejados en la siguiente figura.

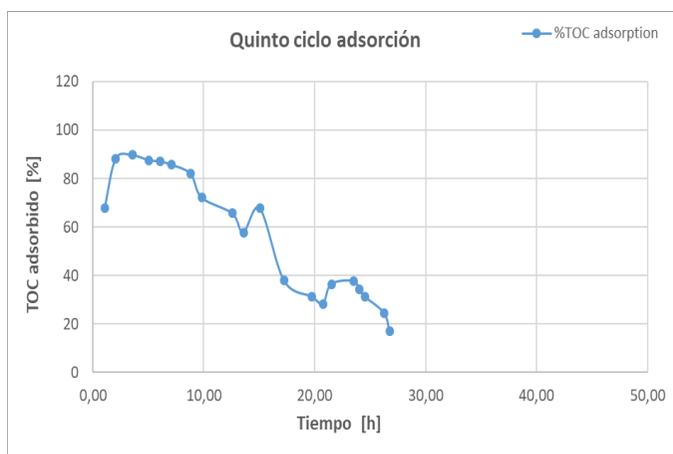


Figura 3. 35 TOC adsorbido Vs tiempo. Quinto ciclo de adsorción.

Tal y como queda reflejado, este quinto ciclo de adsorción se prolongó durante aproximadamente unas 25 horas, prácticamente la mitad del

tiempo empleado en el ciclo anterior, debido a que la capacidad de adsorción se redujo de un 4,7% a un 2,3 %, equivalente a una adsorción de 463 mg/g y obteniendo un valor de X/M igual a 23,16 mg/g.

En este caso, el valor de 2,3% un valor relativamente bajo que en este caso nos marca la finalización de la prueba, concluyendo que al menos el catalizador puede realizar 5 ciclos de adsorción manteniendo el % de TOC adsorbido por gramo de catalizador por encima del 2%. Este dato es importante para tener en cuenta el escalado a realizar y poder realizar cálculos de los tiempos mínimos de operación de la planta, antes de proceder a la sustitución del catalizador en caso necesario durante la fase de desarrollo de la tesis.

### 3.4.2 Pruebas de regeneración

Realizadas las pruebas de vida útil del catalizador, a través de la regeneración mediante la oxidación catalítica en fase húmeda (CWAO), se procede al estudio de diferentes técnicas de regeneración aplicables al catalizador colmatado, para comprobar la viabilidad de las mismas en el proceso propuesto.

El proceso de regenerado, tal y como ya se ha comentado con anterioridad, corresponde a la destrucción de la materia orgánica adsorbida en el catalizador una vez este haya sido colmatado. Los métodos de regeneración reactiva, son especialmente atractivos, ya que consiguen destruir la materia orgánica adsorbida, mediante procesos químicos. Hasta ahora, el proceso de regenerado utilizado a lo largo de los experimentos realizados consiste en una oxidación catalítica en fase húmeda, produciendo la mineralización de los contaminantes bajo las condiciones de presiones y temperaturas medias. Las temperaturas, permiten la reacción de los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie del catalizador transformándose en dióxido de carbono y agua a través de una reacción exotérmica.

No obstante, existen otros métodos de regeneración, que de forma diferente pueden realizar una oxidación de los compuestos orgánicos

adsorbidos en nuestro catalizador. Es por ello, que diferentes técnicas de regeneración han sido objeto de estudio a lo largo de este apartado.

#### *3.4.2.1 Regeneración por microondas.*

Las microondas (MW), son parte del espectro electromagnético que ocurre en el rango de frecuencia de 300 MHz a 300 GHz. La aplicación de microondas para eliminación de contaminantes reduce el tiempo de reacción y al mismo tiempo aumenta el rendimiento [23], la mayor ventaja de combinar microondas con oxígeno es la estimulación de generación de radicales libres a partir de oxidantes y la rápida polarización de la molécula contaminante.

Los resultados experimentales del uso de microondas, indican que los métodos de degradación por microondas de contaminantes orgánicos en presencia de oxidantes podrían reducir el tiempo de reacción.[27]

En catálisis heterogénea, el factor responsable de la eficiencia de degradación mejorada se debe principalmente al mecanismo de polarización. La rápida degradación de contaminantes en el sistema de microondas con el carbón activo se debe en gran medida a la formación de centros reactivos en la superficie del carbón.

Para la fase de experimentación, se ha utilizado un reactor SynthWAVE, que permite a altas presiones y temperaturas (hasta 200 bar y 300 ° C) bajo un control de la atmósfera de gas. Los catalizadores saturados fueron irradiados con un sistema de microondas (control Milestone ethostouch) y tratados con oxígeno a 30 bar y a tres temperaturas diferentes (170-180-190 ° C). La reacción que tiene lugar es la misma que la CWAO, con la única diferencia que las microondas permiten un calentamiento más rápido y en algunos casos produciendo un aumento de la selectividad.

#### *3.4.2.2 Regeneración por ozono*

El ozono es una molécula compuesta por tres átomos de oxígeno, que se forma a través de la disociación del oxígeno. Los átomos de oxígeno liberado, se unen a un oxígeno diatómico, dando lugar al ozono.

El ozono es un gas que desprende fuerte olor y por lo general no presenta ninguna coloración. Este gas ozono puede disolverse en agua o usarse en la fase gaseosa para una variedad de aplicaciones. Debido a su alto poder oxidante, el ozono puede reaccionar con las especies adsorbidas en el carbón activo, eliminándolos de la superficie, motivo por el cual es utilizado en el tratamiento de aguas. La reacción puede tener lugar de forma directa o mediante la formación de radicales que surgen de la descomposición del ozono en la superficie de los carbones. [28]

Los experimentos de ozonización se realizaron en un reactor de vidrio de 1500 ml de volumen, conteniendo 500 ml de agua MilliQ y 3 g de catalizador saturado a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  ° C) y presión atmosférica, con una agitación magnética de 460 rpm.

La oxidación se realizó con 5,7 g/ h de O<sub>3</sub>, mediante un generador de ozono (ANSEROS COM-AD-02) de O<sub>2</sub> puro (50 l / h) durante 3,5h y 5 h de tiempo de regenerado. El ozono, se disolvió en la solución a través de un filtro de entrada de solvente a equipos HPLC, utilizado como difusor. Como medida de seguridad, se instaló al final del proceso una trampa de Ioduro de potasio, encargada de atrapar el exceso de ozono que no ha reaccionado.



Figura 3. 36. Ozonizador ANSEROS COM-AD-02

### 3.4.2.3 Resultados y discusión

Con el objetivo fijado en la viabilidad de diferentes técnicas de regeneración de los carbones activos, se realizaron cuatro regeneraciones de los carbones saturados para poder comparar con los resultados obtenidos con la regeneración catalítica en fase húmeda. Los tres tipos de regeneraciones realizadas, han tenido lugar en agua MilliQ, la presencia de esta es fundamental para disolver las sales y evitar la combustión del carbón.

La siguiente tabla, muestra la capacidad de adsorción [%] del carbón a lo largo de los procesos de adsorción y regeneración a los que fue sometido, para las diferentes técnicas de regeneración empleadas.

Tabla 3. 10 Capacidad de adsorción según tratamiento de regeneración.

Etapa adsorción	OZONO 3,5 h	OZONE 5 h	MW 170°C	MW 180°C	MW 190°C	CWAO
1	22,10	21,70	22,39	22,64	22,64	23,00
2	14,42	16,13	11,92	13,03	13,46	12,00
3	13,02	11,32	8,96	9,43	12,04	7,50
4	12,74	10,83	7,31	8,00	8,98	4,70
5	8,22	9,84	5,19	5,30	7,18	2,30

Tal y como se puede observar, los resultados muestran que los mejores resultados obtenidos, pertenecen a la técnica de regeneración mediante ozono, sin embargo, no se puede determinar que exista una gran diferencia entre la regeneración mediante ozono a 3,5h o a 5h.

La siguiente gráfica, muestra de forma representativa, los resultados obtenidos en la experimentación y proporcionados en la tabla anterior.

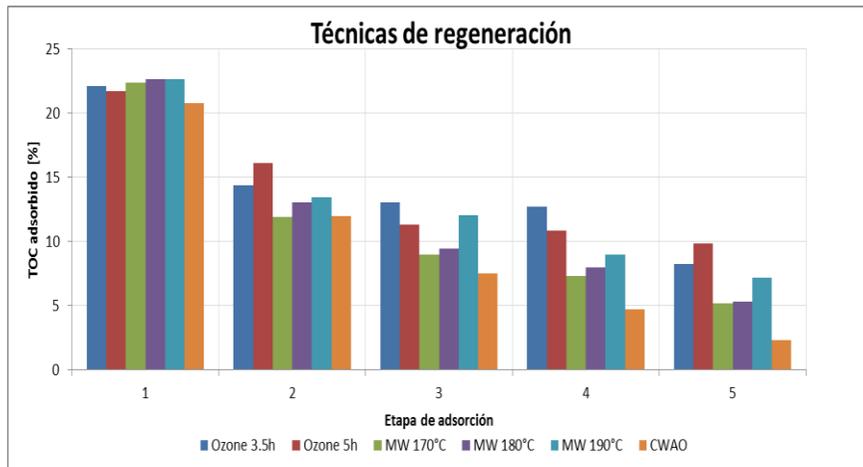


Figura 3. 37 Capacidad de adsorción según tratamiento de regeneración.

La gráfica muestra, de forma obvia, como la capacidad de adsorción y por lo tanto la capacidad de regeneración del carbón, disminuye con el número de etapas de regeneración para todos los experimentos, independientemente de la técnica de regeneración utilizada.

Los resultados obtenidos, muestran que la regeneración imprimida al catalizador mediante las técnicas de ozonización y aplicación de microondas (MW), generalmente tienen una mayor efectividad frente a la técnica de regeneración CWAO utilizada hasta el momento, sin embargo la baja diferencia existente entre las efectividades de una técnica, sumado a la diferencia de costes existentes entre la uso de unas técnicas u otras y la alta dificultad de implementación de las técnicas de ozonización y microondas a nivel industrial, hacen que la técnica CWAO sea la técnica idónea para ser usada en nuestro proceso.

- [1] F. Ahmadun, A. Pendashteh, and L. Chuah, "Journal of Hazardous Materials," vol. 170, pp. 530–551, 2009.
- [2] Farid Benyahia *et al.*, "Refinery wastewater treatment: a true technological challenge," *Seventh Annu. U.A.E. Univ. Res. Conf.*, no. January, p. 8, 2006.
- [3] X. Han, H. Lin, and Y. Zheng, "Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds," *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 315–325, May 2014.
- [4] G. Z. Qu, J. Li, Y. Wu, G. F. Li, and D. Li, "Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbon with dielectric barrier discharge plasma," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 168–173, 2009.
- [5] F. K. Yuen and B. H. Hameed, "Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 149, no. 1–2, pp. 19–27, 2009.
- [6] M. L. Soto, A. Moure, H. Domínguez, and J. C. Parajó, "Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review," *J. Food Eng.*, vol. 105, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [7] Ö. Aktaş and F. Çeçen, "Bioregeneration of activated carbon: A review," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 59, no. 4, pp. 257–272, 2007.
- [8] C. Weng and M. Hsu, "Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process," vol. 64, pp. 227–236, 2008.
- [9] R. M. Narbaitz and J. McEwen, "Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants," *Water Res.*, vol. 46, no. 15, pp. 4852–4860, 2012.
- [10] P. M. Álvarez, F. J. Beltrán, V. Gómez-Serrano, J. Jaramillo, and E. M. Rodríguez, "Comparison between thermal and ozone regenerations

- of spent activated carbon exhausted with phenol,” *Water Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2155–2165, 2004.
- [11] Y. Sun, B. Zhang, T. Zheng, and P. Wang, “Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 320, pp. 264–270, 2017.
- [12] X. He, M. Elkouz, M. Inyang, E. Dickenson, and E. C. Wert, “Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 101–109, 2017.
- [13] R. T., A. Heydari, and A. Henni, “State of the Art Treatment of Produced Water,” *Water Treat.*, no. December 2015, 2013.
- [14] R. Tibbetts, P. J. C., Buchanan, I. T., Gawel, L. J., & Large, *A Comprehensive Determination of Produced Water Composition in Produced Water*. Springer US, 1992.
- [15] U. . D. Interior, “No Title,” *USGS Produced Waters Database*, 2002. .
- [16] M. Baricot *et al.*, “Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol By Surface-Modified Activated Carbons,” no. 1, pp. 1–6, 2005.
- [17] P. Pendleton, S. H. Wong, R. Schumann, G. Levay, R. Denoyel, and J. Rouquerol, “Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption,” *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 8, pp. 1141–1149, 1997.
- [18] M. Franz, H. A. Arafat, and N. G. Pinto, “Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 13, pp. 1807–1819, 2000.
- [19] R. Considine, R. Denoyel, P. Pendleton, R. Schumann, and S. H. Wong, “The influence of surface chemistry on activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol from aqueous solution,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 179, no. 2–3, pp. 271–280, 2001.

- [20] J. C. Moreno, “Propiedades Termodinámicas del Proceso de Adsorción de Pb 2 + sobre Carbón Activado a Diferentes pH Thermodynamics Properties in the Pb 2 + Adsorption Process on Activated Carbon at Different pH,” vol. 19, no. 5, pp. 61–72, 2008.
- [21] D. L. Rovira, M., Giménez J., Martínez-Lladó X., de Pablo J., Martí V., “Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: goethite and hematite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, pp. 279–284, 2008.
- [22] D. L. Martínez M., Giménez J., de Pablo J., Rovira M., “Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 3767–3773, 2006.
- [23] D. A.O, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012.
- [24] V. C. Srivastava, I. D. Mall, and I. M. Mishra, “Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash,” *Chem. Eng. J.*, vol. 117, no. 1, pp. 79–91, 2006.
- [25] F. D. E. C. Químicas, “Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbon activo : determinación de los coeficientes de difusión interna,” 2015.
- [26] D. Suárez, “EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL CARBÓN OBTENIDO DEL MESOCARPIO DE CACAO ( Theobroma cacao L .) EVALUATION OF THE ADSORPTION OF THE MODIFIED CARBON BY ULTRASOUND OBTAINED FROM THE MESOCARPIO DE CACAO ( Theobroma cacao L .),” vol. 85, no. 2, pp. 216–230, 2019.
- [27] L. Zhang, X. Guo, F. Yan, M. Su, and Y. Li, “Study of the degradation behaviour of dimethoate under microwave irradiation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 3, pp. 675–679, 2007.

- [28] U. Jans and J. Hoigné, “Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 67–90, 1998.

# CAPÍTULO

# 4



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

<b>4</b>	<b>DESARROLLO .....</b>	<b>91</b>
<b>4.1</b>	<b>DISEÑO PROTOTIPO .....</b>	<b>92</b>
4.1.1	Materiales .....	92
4.1.1.1	Equipos y tuberías .....	92
4.1.1.2	Juntas y sellos .....	94
4.1.2	Electricidad .....	94
4.1.3	Atmosferas explosivas .....	96
4.1.3.1	Clasificación de áreas .....	96
4.1.3.2	Clasificación de equipos .....	97
4.1.4	Diagrama de proceso .....	100
4.1.5	PID del proceso. ....	102
4.1.5.1	Etapas de adsorción .....	104
4.1.5.2	Etapas de regeneración. ....	106
4.1.5.3	Elementos principales del prototipo .....	110
4.1.5.4	Conexiones hidráulicas y neumáticas .....	126
4.1.6	Implantación del skid. ....	128
4.1.6.1	Alzado .....	128
4.1.6.2	Planta .....	130
4.1.7	Dimensiones y pesos .....	132
4.1.8	Servicios .....	132
4.1.9	Sistema de control .....	133
4.1.9.1	Instrucciones de operación .....	135
4.1.9.2	Enclavamientos .....	143
<b>4.2</b>	<b>UPSTREAM .....</b>	<b>144</b>
4.2.1	Localización .....	144
4.2.2	Caracterización de la Produced Water .....	145
4.2.3	Objetivos .....	146
4.2.4	Resultados .....	146
<b>4.3</b>	<b>DOWNSTREAM.....</b>	<b>156</b>
4.3.1	Localización .....	156
4.3.2	Caracterización del agua de refinería (RW).....	156
4.3.3	Objetivos .....	160
4.3.4	Resultados .....	160

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

## 4 DESARROLLO

Tal y como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el trabajo se enmarca en el proyecto europeo INTEGROIL, de tal forma que APLICAT y la universidad URV participan como socios investigadores y desarrolladores en la tecnología de reutilización de aguas procedentes de la extracción petrolera. Así como el resto de socios que componen el proyecto, han desarrollado a nivel industrial sus conocimientos en campos como DAF *flotación por aire disuelto*, UF *ultrafiltración* y RO *osmosis inversa*, construyendo sus prototipos. APLICAT ha desarrollado su propio prototipo para la eliminación de materia orgánica, que junto al del resto de prototipos, formarán un conjunto modular capaz de realizar el tratamiento de las aguas de forma optimizada, gracias a un sistema DDS *plataforma de soporte de decisiones*. Esta plataforma, realizará la toma de decisiones integrando las diferentes tecnologías basándose en los escenarios requeridos para la reutilización de las aguas residuales, además de los objetivos de optimización (bajo consumo de energía, bajo consumo de productos químicos, altas recuperaciones de agua o una combinación de los anteriores). Se espera un ahorro del 20% adicional de energía y un 10% de reducción en el uso de químicos como consecuencia de la integración operativa y la optimización a través de un DSS. En última instancia, el objetivo del proyecto **INTEGROIL**, es hacer que el funcionamiento del DSS y su tren sea intuitivo y seguro.

Los diferentes capítulos que preceden al actual, forman parte de la antesala que todo proyecto sufre de forma generalizada cuando se requiere el desarrollo del mismo, con un objetivo claro como es lograr un producto final. En este caso en particular, el primer y segundo capítulo dedicado al estudio bibliográfico de la problemática medioambiental y de la caracterización de las aguas a tratar respectivamente, generan las bases de conocimiento clave para la posterior etapa de investigación a nivel de laboratorio reflejada en el tercer capítulo. Este tercer capítulo, ha permitido la obtención de un método de tratamiento adecuado para el problema que acontece, permitiendo la elección de un catalizador idóneo y, además, de

forma inherente, las pruebas a nivel laboratorio servirán de gran ayuda para el diseño del escalado del prototipo a construir.

## 4.1 DISEÑO PROTOTIPO

Derivado de las pruebas a nivel laboratorio, se ha realizado el diseño de un prototipo capaz de realizar un tratamiento óptimo y adecuado del agua procedente tanto de la fase *Upstream* como de la fase *Downstream*, teniendo en consideración las características especiales de las aguas. Seguidamente, se detallará la base de las especificaciones técnicas y los requisitos de proceso.

### 4.1.1 Materiales

#### 4.1.1.1 *Equipos y tuberías*

Para la elección de materiales de los principales equipos y tuberías que conformarán nuestro prototipo, existen diferentes parámetros que afectarán de forma directa:

- ❖ Concentración de cloruros
- ❖ Temperatura
- ❖ Presencia de hidrocarburos
- ❖ Presión

De forma general, los grados estándar utilizados para materiales en contacto con el fluido son los siguientes:

- ❖ AISI-304, solo se utiliza cuando no hay salinidad (como referencia, 500 ppm Cl<sup>-</sup> puede considerarse como concentración máxima, aunque en este caso, la temperatura de funcionamiento también debería considerarse).

- ❖ AISI-316 / AISI-316L, son aceros que presentan una resistencia mejorada a la corrosión por picadura frente al 304 y además el 316L en particular, ofrece resistencia mejorada a la corrosión intergranular tras la exposición a altas temperaturas. Se considera un material con buenas características para ambientes marinos.
- ❖ Super Dúplex (EN 1.4410, AISI F54), la estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión de fractura bajo tensión en ambientes con iones de cloruro. Por lo tanto, es específico para ambientes marinos pero limitado a aquellos casos en que es esencial debido a su alto costo.

Conocidos de una parte los diferentes parámetros que afectarán de forma directa a nuestro proceso y de otra los materiales o grados de AISI utilizados de forma generalizada, se puede concluir que debido a la alta concentración de cloruros que forman parte de las aguas procedentes de la fase *Downstream*, así como la presencia de hidrocarburos, el material más idóneo para la realización del prototipo es el Super Dúplex. Sin embargo, dadas las características del proyecto y en base a que este será un proyecto experimental de investigación acotado a un periodo de tiempo corto determinado, se considera adecuado declinar la elección del material dúplex o Super dúplex, porque a pesar de su alta resistencia y su alto uso en la industria marítima, la duración del proyecto no justifica el uso de este material y el alto coste que se generaría.

De esta forma, la elección del material se decantó por el acero austenítico AISI 316L el cual puede conferir una alta resistencia a ambientes marinos.

#### 4.1.1.2 Juntas y sellos.

Debido a que las propiedades más extremas del agua a tratar, son las del agua del proceso Downstream, donde el agua se caracteriza por su alta salinidad, la especificación tanto de juntas como de sellos para las bombas se ha visto reflejada en base a estas propiedades. La siguiente tabla muestra los materiales idóneos para la operación.

Tabla 4. 1. Especificación de juntas y sellos

	Juntas	Sellos bombas
Agua salada e hidrocarburos	FKM	CSi- CSi-FKM
	NBR	

Se concluye que las juntas del proceso, serán de FKM conocido comercialmente como Viton o por NBR y los sellos serán de CSi o CSi-FKM, estos últimos, suelen ser utilizados cuando los líquidos que van a ser bombeados contienen abrasivos. Pese a que en principio el prototipo debe recibir agua previamente filtrada por los prototipos del resto de socios y por lo tanto libre de abrasivos, no se descarta en algún momento del proceso de pruebas, el bypass de alguno de los socios.

#### 4.1.2 Electricidad

Con respecto a la instalación eléctrica, la práctica estándar del prototipo construido cumple con las Directivas europeas (basadas en IEC - Comisión Electrotécnica Internacional y CENELEC - Comité Europeo de Normalización Electrotécnica - Normas):

1. Directiva de baja tensión 2006/95 / CE (LVD)[1]
2. Directiva 2004/108 / CE de compatibilidad electromagnética (EMC)[2]

El grado de protección utilizado en cajas y cuadros eléctricos será el grado de protección IP55 (equivalente a NEMA 12) y los estándares utilizados tanto para cableado, como para cuadro eléctrico, quedan reflejados en las siguientes tablas.

Tabla 4. 2. Estándares del cableado de planta.

ITEM	DESCRIPCION
Material cubierta	LSOH (IEC 60332-1-2. // IEC 60332-3-24. // IEC 60754-1 )
Aislamiento conductor	XLPE
Tensión aislamiento (cables de potencia)	0,6/1kV
Tensión aislamiento (cables de control)	300/500V
Color exterior (cables potencia)	Negro
Color exterior (cables control)	Gris
Protección (cable potencia)	Armado
EMC (cables de control)	Apantallado
Colores de los conductores trifásico (cable potencia)	IEC (Negro, gris, marrón y tierra amarillo/verde y neutro azul)
Sección mínima cable potencia	2,5 mm <sup>2</sup>
Sección mínima cable control	1,5 mm <sup>2</sup>
Ethernet	cat.6a

Tabla 4. 3. Estándares del cuadro eléctrico.

ITEM	DESCRIPCION
Estándar	IEC 61439
Grado de protección armarios (interiores sala eléctrica)	IP42 o superior
Grado de protección armarios (resto)	IP56 o superior
Entrada de cables	Parte inferior
Piloto marcha	Rojo
Piloto stop	Verde
Piloto alarma	Ámbar
Pulsador marcha/paro	Negro
Seta de emergencia	Roja
Actuación sobre los equipos	mediante pantalla táctil instalada en cada puerta armario
Aparatos y envolventes	Schneider Electric

### 4.1.3 Atmosferas explosivas

#### 4.1.3.1 *Clasificación de áreas*

En lo relativo a la clasificación de áreas según la normativa ATEX, se pueden encontrar ciertas diferencias geográficas con respecto a los requisitos ante la presencia de atmósferas explosivas, tal y como se resume a continuación.

**Europa:** La Directiva ATEX 2014/34 / UE, [3] cubre la normativa referente a equipos y sistemas de protección destinados a atmósferas potencialmente explosivas. La directiva, define los requisitos esenciales de salud y seguridad y los procedimientos de evaluación de la conformidad que se aplicarán antes de que los productos se comercialicen en la UE. Esta directiva, está alineada con la política del nuevo marco legislativo, y es aplicable a partir del 20 de abril de 2016, reemplazando la anterior Directiva 94/9 / CE. La serie de normas IEC 60079 para atmósferas explosivas, cubren una amplia gama de consideraciones importantes cuando se trata de atmósferas potencialmente explosivas, se ocupa de los requisitos generales del equipo, de detectores de gas, de diferentes métodos de protección del equipo, de la clasificación de áreas, de características del material y de algunos estándares específicos de la industria.

**Estados Unidos:** El artículo 500 del NEC, describe el sistema de clasificación de la división del Código Eléctrico Nacional del NEC. Los artículos 505 y 506 describen el sistema de clasificación de zonas NEC, basado en el sistema de clasificación IEC.

Para el prototipo construido, en base a la zona geográfica de construcción del mismo y sobretodo en base a la zona geográfica donde se ha llevado a cabo la fase de explotación, este debía regirse según la normativa ATEX 2014/34 / UE aplicada en la totalidad del territorio europeo.

Según la normativa ATEX 2014/34 / UE, se debe realizar una clasificación por zonas de las áreas peligrosas, según una evaluación de la frecuencia y duración de la presencia de una atmósfera de gas explosivo, según sigue:

- ❖ Zona 0: Un área en la que hay una atmósfera explosiva de gas presente continuamente o por largos períodos de tiempo.
- ❖ Zona 1: Un área en la cual es probable que ocurra una atmósfera explosiva de gas en operación normal.
- ❖ Zona 2: un área en la que no es probable que se produzca una atmósfera de gas explosivo en funcionamiento normal y, si ocurre, solo existirá por un corto periodo de duración.

En este caso en concreto, el prototipo quedará enmarcado en la zona de clasificación 2, por estar emplazado en un área donde la probabilidad de existencia de atmósfera explosiva será relativamente poco probable o infrecuente.

#### *4.1.3.2 Clasificación de equipos*

Tal y como ya se ha comentado la Directiva ATEX 2014/34 / EU cubre la normativa referente a equipos y sistemas de protección emplazados y usados en atmósferas potencialmente explosivas. Según la Directiva, la clasificación y marcado de los equipos a utilizar en atmosferas potencialmente explosivas, se basa en la probabilidad de presencia de una atmósfera explosiva:

- ❖ Grupo I: MINAS
  - Categoría M1: nivel muy alto de protección (riesgo constante)
  - Categoría M2: alto nivel de protección (riesgo probable)
- ❖ Grupo II: RESTO DE ACTIVIDADES
  - Categoría 1: nivel muy alto de protección (riesgo constante)
  - Categoría 2: alto nivel de protección (riesgo probable)

### Categoría 3: nivel normal de protección (riesgo poco probable)

En conclusión y según la directiva, se establece la siguiente relación entre "CLASIFICACIÓN DE ÁREA" y la "CATEGORÍA DE EQUIPO" a instalar:

- ❖ La zona 0 requiere la categoría 1.
- ❖ La zona 1 requiere la categoría 2.
- ❖ La zona 2 requiere la categoría 3.

Determinada por lo tanto la clasificación de área dentro de la zona número 2, relativa a zonas dónde no es probable que se produzca una atmósfera de gas explosivo en funcionamiento normal y, si ocurre, solo existirá por un corto periodo de duración. Se puede concluir que la clasificación de equipos que deberán formar parte de este prototipo, deberán pertenecer al Grupo II y categoría 3.

Conocida la clasificación en grupo y categoría, la directiva establece que todos los equipos utilizados en áreas peligrosas deben marcarse de manera legible e indeleble con un conjunto específico de letras / números. Estas letras / números especifican los criterios exactos que cumple un producto en relación con las regulaciones ATEX / IEC, y así determina el tipo de entornos en los que es seguro operar. Los equipos por tanto deberán ir marcados como sigue:

<b>CE</b>	<b>1000</b>	<b>Ex</b>	<b>II</b>	<b>2</b>	<b>G</b>	<b>Ex</b>	<b>d</b>	<b>lic</b>	<b>T4</b>	<b>Gb</b>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

- 1- Cumplir con la directiva europea (solo para ATEX)
- 2- Número de cuerpo notificado
- 3- Marcado específico para protección contra explosiones
- 4- Grupo de equipos (Grupo I: Minas y Grupo II: descanso)
- 5- Categoría ATEX (1-2-3)

- 6- Tipo de material inflamable: G-Gas, D-Dust.
- 7- Conceptos de protección: (e) Mayor seguridad, (n) Sin chispas, (d) A prueba de llamas, (ia, ib, ic) Seguridad intrínseca, (p) Presurizado, (m) Encapsulación, ...
- 8- Grupo de gases: I-metano, IIA - propano, IIB - etileno, IIC - acetileno.
- 9- Clase de temperatura: entre T1 y T6, dependiendo de la temperatura máxima de la superficie del equipo y la temperatura de ignición de la sustancia inflamable.
- 10- Nivel de protección del equipo: Ga - nivel muy alto de protección, Gb - alto nivel de protección, Gc - Nivel de protección mejorado.

#### 4.1.4 Diagrama de proceso

Para la construcción del prototipo, a partir de la experimentación a escala laboratorio, se ha tenido en cuenta que este prototipo se ha de desarrollar en base a un conjunto de características detalladas a continuación:

- ❖ El prototipo se diseñará para trabajar con un caudal de al menos 1m<sup>3</sup>/h de agua a tratar.
- ❖ El prototipo contará con todas las certificaciones requeridas. Marcados CE equipos, certificaciones ATEX, etc...
- ❖ Las medidas del equipo no deberán superar nunca los 6000mm de largo x 2000mm de ancho x 2500mm de alto.
- ❖ El funcionamiento del prototipo debe ser completamente automático.

En base a algunas de estas características, el primer paso realizado, fue detallar el diagrama de proceso requerido, que se puede observar a continuación.

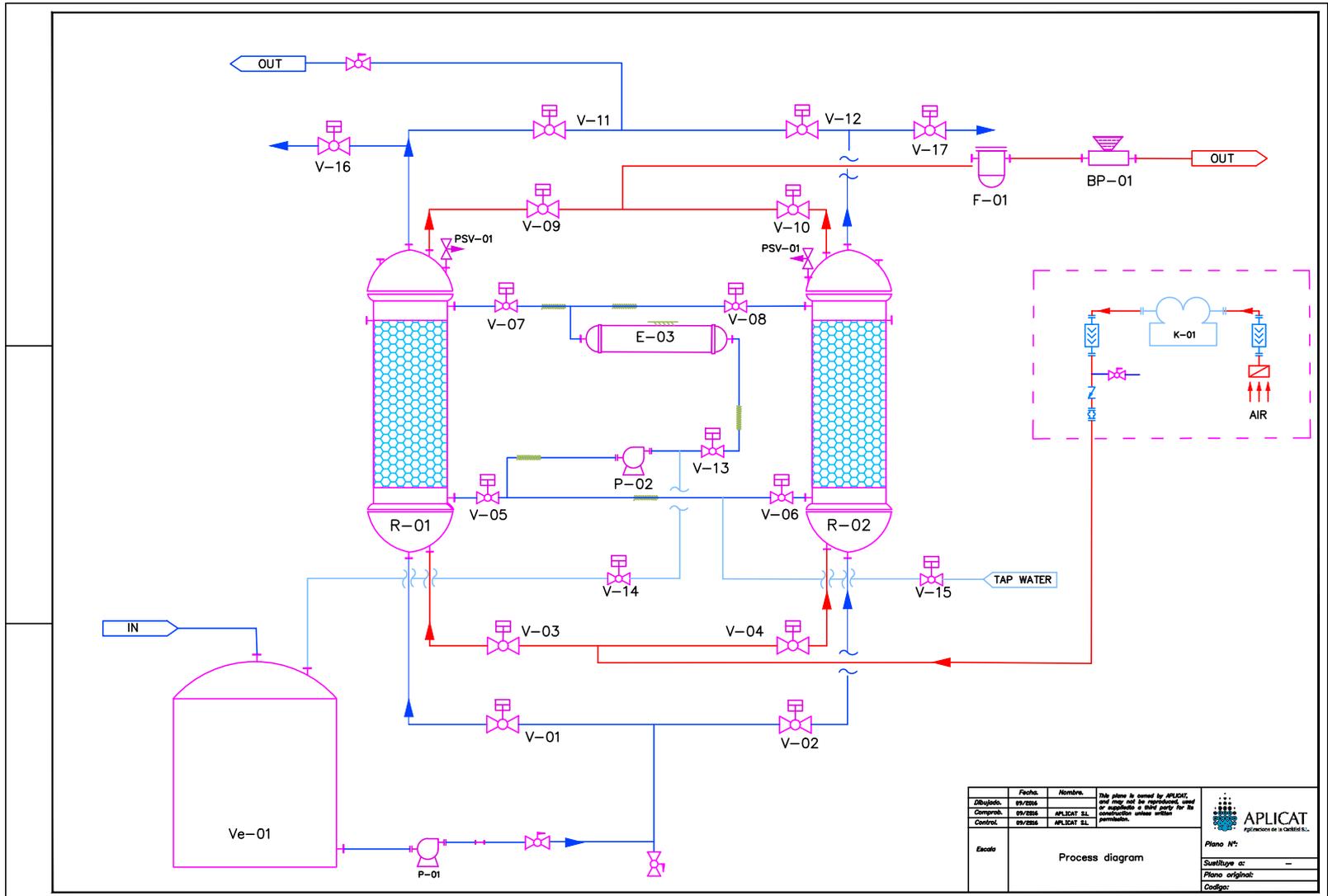


Figura 4.1 Diagrama de proceso

El diagrama de proceso propuesto, muestra como el agua a tratar se recibe en un depósito Ve-01 y con ayuda de la bomba centrífuga P-01, esta será impulsada a uno de los reactores del proceso R-01 o R-02, a través de las válvulas V-01 o V-02. En ningún caso, ambos reactores trabajaran en paralelo, sino que mientras uno se encuentra trabajando de forma continua en la etapa de adsorción, el otro permanecerá parado o en la etapa de regeneración.

La materia orgánica disuelta en el agua a tratar, se adsorbe en el interior del reactor, gracias al material catalizador contenido en este, de tal forma que el agua que sale a través de la parte superior del reactor, válvulas V-11 o V-12, será dirigida al módulo del siguiente socio para realizarle el siguiente tratamiento.

Cuando el catalizador confinado en el interior del reactor, se muestre colmatado, el reactor parado se pondrá en funcionamiento, activándose la etapa de adsorción para este reactor y el reactor con el catalizador colmatado entrará en la etapa de regeneración. Para la etapa de regeneración, el compresor del proceso irá introduciendo aire al sistema y con ayuda de la válvula *Back pressure*, se alcanzará la presión de trabajo necesaria. Una vez alcanzada la presión de trabajo, el agua contenida en el reactor con el catalizador colmatado, se pondrá en recirculación con ayuda de la bomba P-02 y circulará a través del intercambiador E-01, el cual transfiere al fluido la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos adsorbidos por el catalizador.

#### 4.1.5 PID del proceso.

En la siguiente En la siguiente figura se muestra el diagrama PID del proceso llevado a cabo en el módulo construido, dónde se definen las tuberías y la instrumentación utilizadas en el propio proceso.

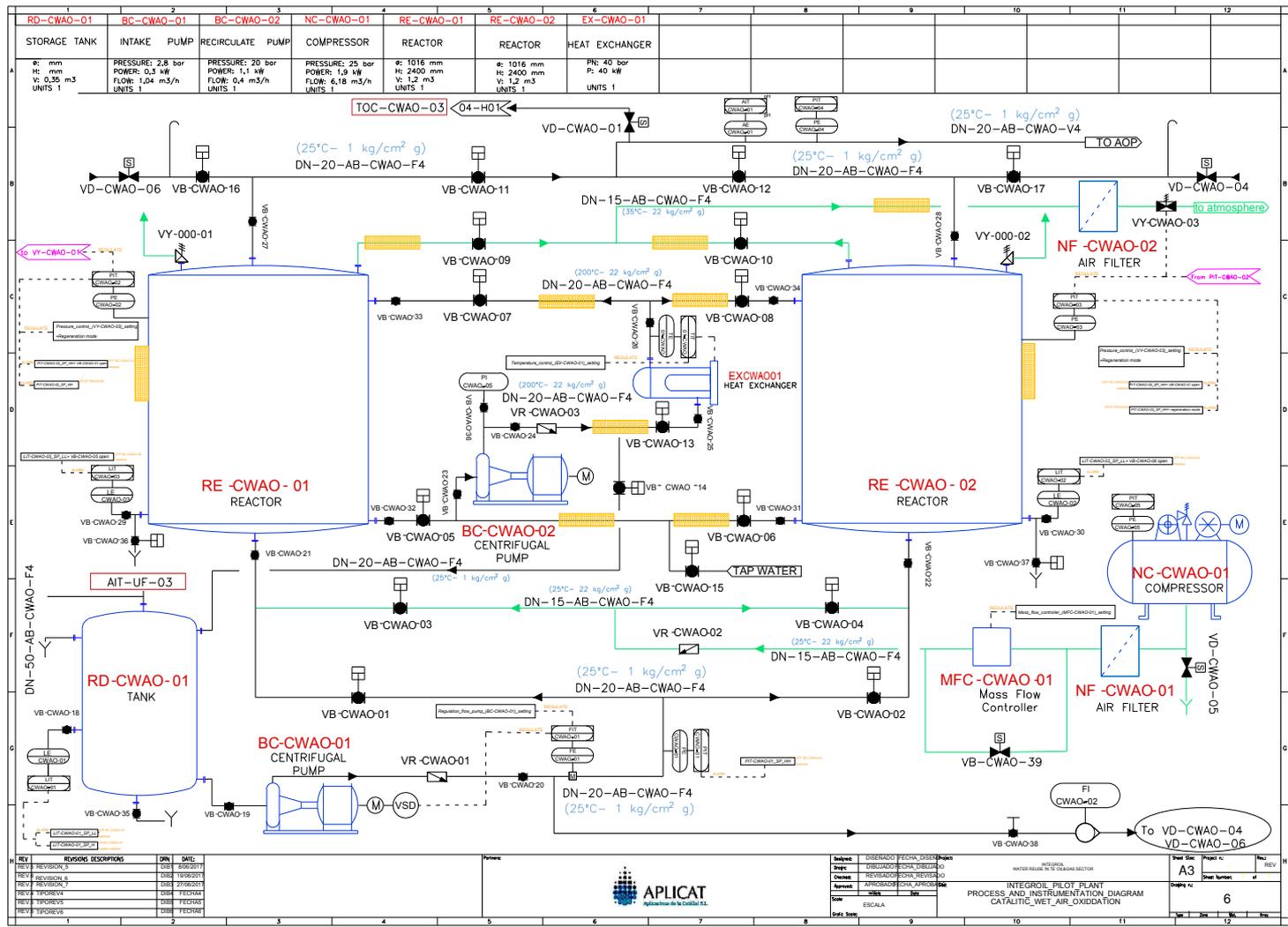


Figura 4.2 Piping and Instruments Diagram

Para realizar una correcta interpretación del diagrama PID, es necesario entender que el proceso, tal y como ya se ha comentado con anterioridad, se divide en dos etapas claramente diferenciadas. En la primera etapa, etapa de adsorción, el depósito RD-CWAO-01 recibirá agua procedente de los módulos anteriores a razón de 1,2m<sup>3</sup>/h. Este depósito, dispondrá de un transmisor de nivel LIT-CWAO-01, para mantener el nivel del tanque según el valor establecido que desee el operador, además de un desagüe inferior mediante la válvula VB-CWAO-35 y un rebosadero que permite a nuestro sistema trabajar a caudales bajos en caso de requerimiento. El agua contenida en este depósito será impulsada al reactor RE-CWAO-01 o al reactor RE-CWAO-02, alternando el uso de las válvulas VB-CWAO-01 y VB-CWAO-02, mediante la bomba centrífuga BC-CWAO-01, dotada de un variador de frecuencia gobernado por el medidor de caudal FIT-CWAO-01, a través del cual el operario podrá establecer el valor de caudal deseado.

Para esta etapa de adsorción, se trabajará con un reactor o con el otro, nunca con ambos a la vez. El sistema, dispondrá de una toma de muestra en la línea de entrada al proceso AIT-UF-03 y otra a la salida de los reactores TOC-CWAO-03, que serán enviadas al equipo de medición TOC online, que irá ofreciendo los resultados de la cantidad de materia orgánica contenida en el agua, tanto a la entrada como a la salida del proceso.

#### *4.1.5.1 Etapa de adsorción*

##### *Reactor R-01*

Para esta primera etapa de adsorción y siempre que se requiera trabajar con el reactor RE-CWAO-01, las válvulas VB-CWAO-01 y VB-CWAO-02 permanecerán abierta y cerrada respectivamente, permitiendo que el agua a tratar e impulsada por BC-CWAO-01 ingrese en el reactor RE-CWAO-01. Para esta etapa, las demás válvulas conectadas a las líneas del reactor, permanecerán cerradas (VB-CWAO-03/05/07/09/16/36) a excepción de la válvula VB-CWAO-11 que permanecerá abierta para que el flujo de agua tratada en el reactor R-01 salga directamente por la salida (identificación *TO AOP* en el plano). La etapa de adsorción se alargará hasta que la

diferencia de valores obtenida de la sonda de TOC, de entrada y salida, correspondan a un valor que el usuario podrá definir.

Cuando el valor definido por el usuario sea alcanzado, el sistema actuará sobre el conjunto de válvulas existentes, de tal forma que invertirá el flujo de entrada de agua tratada, hacia el reactor R-02.

### Reactor R-02

Una vez alcanzado el valor diferencial de TOC definido por el usuario, el reactor RE-CWAO-02 será el encargado de continuar con la fase de adsorción antes de que el reactor RE-CWAO-01 entré en la fase de regeneración, para evitar un funcionamiento discontinuo del proceso. En primer lugar, las válvulas VB-CWAO-02/12 se abrirán y se mantendrán cerradas las válvulas VB-CWAO-04/06/08/10. A partir de este momento, el agua impulsada por la bomba P-01 también entrará al Reactor RE-CWAO-02, de forma que se da inicio a la etapa de adsorción en este mismo reactor. Finalmente, para concluir con el cambio de reactor, se deberán cerrar las válvulas VB-CWAO-01/11 de entrada y salida del reactor RE-CWAO-01.

La siguiente figura, muestra el proceso de adsorción en el interior del primer reactor en una imagen sometida a renderizado.



Figura 4. 1 Etapa de adsorción para el Reactor 1.

Una vez producida la finalización de la etapa de adsorción de alguno de los reactores y por lo tanto la colmatación del catalizador contenido en el interior de estos, se procede a la etapa de regeneración del reactor.

#### *4.1.5.2 Etapa de regeneración.*

##### *Reactor R-01*

Una vez completada la etapa de adsorción para alguno de los reactores que componen el sistema, el siguiente paso es la regeneración del catalizador colmatado en el proceso de adsorción. Para ello, el sistema responderá de forma diferente en función del escenario en el que se encuentre. Para el escenario Upstream, dónde la operación será realizada con un matriz de agua salada, será imprescindible un vaciado del agua salada contenida en el reactor a regenerar y posterior llenado con agua de red o desionizada. Este paso, evitará las deposiciones de sal que podrían producirse a lo largo de la etapa de regeneración y que podrían afectar de forma negativa al catalizador, disminuyendo su eficiencia o incluso envenenándolo. Para el escenario Downstream, tal vaciado no será necesario, pues el contenido en sales del agua a tratar será mucho más reducido.

Para el vaciado de agua salada y posterior llenado de agua de red para el reactor RE-CWAO-01, las válvulas VB-CWAO-01 /11 del reactor se cerrarán, se comprobará que la válvula VB-CWAO-13/06 se encuentran cerradas, se abrirá la válvula VB-CWAO-14/05/16 y se pondrá en marcha la bomba centrífuga BC-CWAO-02. Esta bomba, vaciará el reactor, dotado de un transmisor de nivel LIT-CWAO-03, impulsando el agua contenida hacia el depósito de entrada RD-CWAO-01. Cuando la alarma de muy bajo nivel LIT-CWAO-01\_SP\_LL del Reactor RE-CWAO-01 sea alcanzada y la válvula VB-CWAO-05 se encuentre abierta, se activará el enclavamiento con la bomba BC-CWAO-02 y se producirá el paro de ésta. Efectuado el paro de la bomba, se cerrará la válvula VB-CWAO-14 y se abrirán las válvulas VB-CWAO-15/05, permitiendo la circulación de agua de red hacia el interior del reactor RE-CWAO-01. Una vez alcanzado el nivel deseable de agua de red en el interior del reactor, se cerrarán las válvulas VB-CWAO-15/16 y dará

inicio la etapa de regeneración de RE-CWAO-01, mientras el reactor RE-CWAO-02 continúa trabajando en la etapa de adsorción.

Para el inicio de esta etapa, se cerrarán las válvulas VB-CWAO-01/11/14, así como las válvulas VB-CWAO-04/06/08/10. Inmediatamente después, el sistema abrirá las válvulas VB-CWAO-13/-07 y comprobará que VB-CWAO-05 sigue abierta. Una vez realizadas las acciones anteriores, se pondrá en marcha de nuevo la bomba BC-CWAO-02 para realizar la recirculación del agua contenida en el reactor RE-CWAO-01. Una vez iniciada la recirculación, se introducirá aire al sistema a través de la línea de color verde del diagrama, con ayuda del compresor NC-CWAO-01 y con el controlador de flujo másico MFC-CWAO-01 a máximo caudal. A continuación, se abrirán las válvulas VB-CWAO-09/03 respectivamente para introducir el aire al sistema reactor RE-CWAO-01. Al final de la línea de aire de salida del reactor, se encuentra un filtro F-01 de partículas, cuyo objetivo será el de proteger de partículas a la válvula *back pressure* VY-CWAO-03, la cual nos permitirá regular la presión de trabajo en la etapa de regeneración.

Para el control de la presión de trabajo, existirá un lazo de control, entre el transmisor PIT-CWAO-02, que determinará el valor de la presión en el sistema y la válvula VY-CWAO-03, que regulará la presión. La presión, deberá mantenerse en todo momento por encima de la presión de vapor del agua a la temperatura de operación, para tener siempre el agua de recirculado en estado líquido. Cuando la presión de operación sea alcanzada, se pondrá en marcha el intercambiador eléctrico EXCWAO-01 que se encargará de aplicar temperatura al agua recirculada hasta la temperatura de operación, mediante el lazo de control establecido con el transmisor de temperatura TIT-CWAO-01.

Una vez finalizado el tiempo de la etapa de regenerado, valor establecido por el operador, se parará la bomba BC-CWAO-02, el compresor NC-CWAO-01, el controlador de flujo másico MFC-CWAO-01 y se cerrarán las válvulas VB-CWAO-05/13/07/03/09, manteniendo el RE-CWAO-01 en modo espera, antes de iniciar de nuevo una nueva etapa de adsorción.

## Reactor R-02

El procedimiento a seguir para la regeneración del reactor RE-CWAO-02, corresponde al mismo procedimiento que para el reactor RE-CWAO-01, en función de cual sea el escenario en el que la planta se encuentra operando. De forma que, si el reactor se encuentra en el escenario Downstream, el vaciado del reactor no deberá efectuarse. Para el escenario Upstream, dónde la operación será realizada con un matriz de agua salada, será imprescindible un vaciado del agua salada contenida en el reactor a regenerar y posterior llenado con agua de red o desionizada.

Para el vaciado de agua salada y posterior llenado de agua de red para el reactor RE-CWAO-02, las válvulas VB-CWAO-02 /12 del reactor se cerrarán, se comprobará que la válvula VB-CWAO-13/05 se encuentran cerradas, se abrirá la válvula VB-CWAO-14/06/17 y se pondrá en marcha la bomba centrífuga BC-CWAO-02. Esta bomba, vaciará el reactor, dotado de un transmisor de nivel LIT-CWAO-02, impulsando el agua contenida hacia el depósito de entrada RD-CWAO-01. Cuando la alarma de muy bajo nivel LIT-CWAO-02\_SP\_LL del Reactor RE-CWAO-02 sea alcanzada y la válvula VB-CWAO-06 se encuentre abierta, se activará el enclavamiento con la bomba BC-CWAO-02 y se producirá el paro de ésta. Efectuado el paro de la bomba, se cerrará la válvula VB-CWAO-14 y se abrirán las válvulas VB-CWAO-15/06, permitiendo la circulación de agua de red hacia el interior del reactor RE-CWAO-02. Una vez alcanzado el nivel deseable de agua de red en el interior del reactor, se cerrarán las válvulas VB-CWAO-15/17 y dará inicio la etapa de regeneración de RE-CWAO-01, mientras el reactor RE-CWAO-01 continúa trabajando en la etapa de adsorción.

Para el inicio de esta etapa, se cerrarán las válvulas VB-CWAO-02/12/14, así como las válvulas VB-CWAO-03/05/07/09. Inmediatamente después, el sistema abrirá las válvulas VB-CWAO-13/-07 y comprobará que VB-CWAO-06 sigue abierta. Una vez realizadas las acciones anteriores, se pondrá en marcha de nuevo la bomba BC-CWAO-02 para realizar la recirculación del agua contenida en el reactor RE-CWAO-02. Una vez iniciada la recirculación, se introducirá aire al sistema a través de la línea de color

verde del diagrama, con ayuda del compresor NC-CWAO-01 y con el controlador de flujo másico MFC-CWAO-01 a máximo caudal. Seguidamente, se abrirán las válvulas VB-CWAO-09/04 respectivamente para introducir el aire al sistema reactor RE-CWAO-02. De igual forma que para el reactor RE-CWAO-01, la válvula *back pressure* VY-CWAO-03 nos permitirá regular la presión de trabajo en la etapa de regeneración.

Para el control de la presión de trabajo, existirá un lazo de control, entre el transmisor PIT-CWAO-03, que determinará el valor de la presión en el sistema y la válvula VY-CWAO-03, que regulará la presión. La presión, deberá mantenerse en todo momento por encima de la presión de vapor del agua a la temperatura de operación, para tener siempre el agua de recirculado en estado líquido. Una vez alcanzada la presión de operación, se pondrá en marcha el intercambiador eléctrico EXCWAO-01 que se encargará de aplicar temperatura al agua recirculada hasta la temperatura de operación, mediante el lazo de control establecido con el transmisor de temperatura TIT-CWAO-01.

Una vez finalizado el tiempo de la etapa de regenerado, valor establecido por el operador, se parará la bomba BC-CWAO-02, el compresor NC-CWAO-01 y el controlador de flujo másico MFC-CWAO-01. Finalmente, se cerrarán las válvulas VB-CWAO-06/13/08/04/10, manteniendo el RE-CWAO-02 en modo espera, antes de iniciar de nuevo una nueva etapa de adsorción.

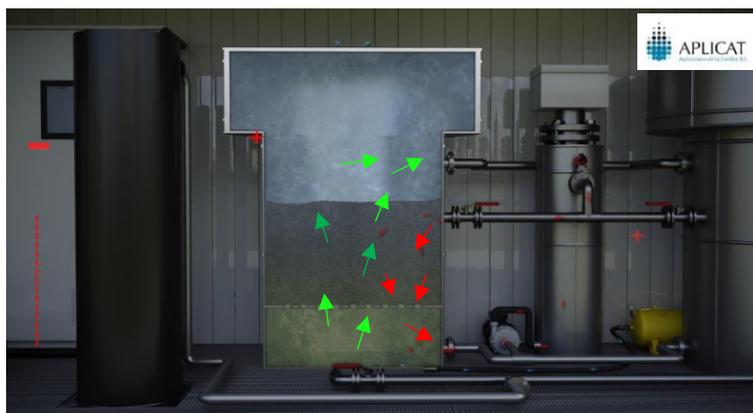


Figura 4. 2 Etapa de regeneración para el Reactor 1.

### 4.1.5.3 Elementos principales del prototipo

Los elementos que forman parte de este prototipo, así como una breve descripción de sus características, son descritos en la siguiente tabla. Además, se añade a esta descripción, la codificación del elemento según PID, para su correcta identificación en el proceso.

Tabla 4. 4. Elementos principales del prototipo

ELEMENTO	DESCRIPCION	CARACTERISTICAS
<b>BC-CWAO-01</b>	Bomba centrífuga	1,04 m3/h. Variador. Etapa adsorción
<b>RD-CWAO-01</b>	Tanque alimentación	350L
<b>RE-CWAO-01</b>	Reactor 1	1,4 m3. Aislamiento Lana roca PS960
<b>RE-CWAO-02</b>	Reactor 2	1,4 m3. Aislamiento Lana roca PS960
<b>BC-CWAO-02</b>	Bomba centrífuga	Etapa regeneración.
<b>EX-CWAO-01</b>	Intercambiador de calor	Eléctrico. 40kW
<b>NC-CWAO-01</b>	Compresor aire	6,18 m3/h. 25 bar
<b>MFC-CWAO-01</b>	Controlador flujo másico	0.02 – 1 Nm3/h
<b>VB-CWAO-01/17</b>	Válvulas de bola	Actuador neumát. y final de carrera
<b>VY-CWAO-01</b>	Válvula de seguridad	Acoplada a RE-CWAO-01
<b>VY-CWAO-02</b>	Válvula de seguridad	Acoplada a RE-CWAO-02
<b>VY-CWAO-03</b>	<i>Back pressure</i>	0-25 bar
<b>LIT-CWAO-01</b>	Transmisor de nivel	Transmisor RD-CWAO-01
<b>LIT-CWAO-02</b>	Transmisor de nivel	Transmisor RE-CWAO-02
<b>LIT-CWAO-03</b>	Transmisor de nivel	Transmisor RE-CWAO-01
<b>FIT-CWAO-01</b>	Medidor de caudal	0-2m3/h
<b>AIT-UF-03 (TOC)</b>	Válvula muestra TOC	Entrada Reactores
<b>TOC-CWAO-03 (TOC)</b>	Válvula muestra TOC	Salida Reactores
<b>PIT-CWAO-01</b>	Transmisor de presión	Entrada Reactores
<b>PIT-CWAO-02</b>	Transmisor de presión	Transmisor RE-CWAO-01
<b>PIT-CWAO-03</b>	Transmisor de presión	Transmisor RE-CWAO-02
<b>PIT-CWAO-04</b>	Transmisor de presión	Salida Reactores
<b>TIT-CWAO-01</b>	Transmisor de Temperatura	0-300 °C
<b>AIT-CWAO-01 (pH)</b>	Transmisor de pH	0-14

Los elementos mostrados en la anterior tabla son los equipos y la instrumentación principal del skid, no obstante, cabe hacer mención especial a dos equipos principales del proceso como son los reactores y el intercambiador de calor.

### Reactores (RE-CWAO-01/02)

Los reactores son parte fundamental del proceso, al ser el equipo clave para la etapa de adsorción. Estos deben mantener confinado el catalizador en un lecho catalítico, evitando que este pueda escapar y a su vez deberán poder trabajar a altas presiones (20 bar aproximadamente) y altas temperaturas (180-200°C). La siguiente figura, muestra una imagen del proceso de fabricación de la planta, dónde se pueden observar los reactores.



*Figura 4. 3 Imagen de la planta durante la fabricación*

Tal y como se puede observar en la anterior figura, los reactores RC-CWAO-02/01, descansan suspendidos sobre un entramado de perfiles en H que, a su vez, serán cubiertos por un tramex galvanizado, para facilitar problemas de posibles fugas de agua y evitar el contacto de estas con los equipos eléctricos. El diseño de los reactores, está basado en el diseño de reactores de lecho confinado, dónde el catalizador quedará retenido en la

parte central de la sección cilíndrica de los reactores. La siguiente figura, muestra el interior de uno de los reactores durante la etapa de fabricación.



*Figura 4. 4 Imagen interna del reactor RC-CWAO-02*

Los círculos coloreados, muestran la entrada y salida del agua a tratar, la zona inferior, zona de entrada del agua, dispone de una brida la cual será unida a un dosificador radial para la correcta y uniforme dosificación de aire en la etapa de regeneración.



*Figura 4. 5 Difusores radiales de aire.*

La sección marcada en rojo en la figura 4.6, identifica la zona donde el catalizador permanecerá confinado. Para el correcto confinamiento, se han soldado dos aros a la virola del reactor, uno superior y uno inferior. Ambos aros, disponen de tornillos soldados, cuya función será la de la sujeción del soporte de una malla inoxidable 316L con paso de luz 0,400m.



*Figura 4. 6 Soportes de malla interna de los reactores*



*Figura 4. 7 Reactor relleno de catalizador, sin malla superior.*

Además del aspecto interno de los reactores, se ha realizado el aislamiento de la parte externa, el cual confiere al reactor la capacidad de mantener la temperatura en la etapa de regeneración, minimizando las pérdidas de calor.



*Figura 4. 8 Reactor RC-CWAO-02 con aislamiento.*

Todos y cada uno de los aspectos relacionados con el diseño de los reactores, toman especial relevancia en este proceso, debido a que los equipos reactores son el corazón de este proyecto. Es por ello, que cada parte se ha pensado y diseñado al detalle tal y cómo se especifica el siguiente plano.

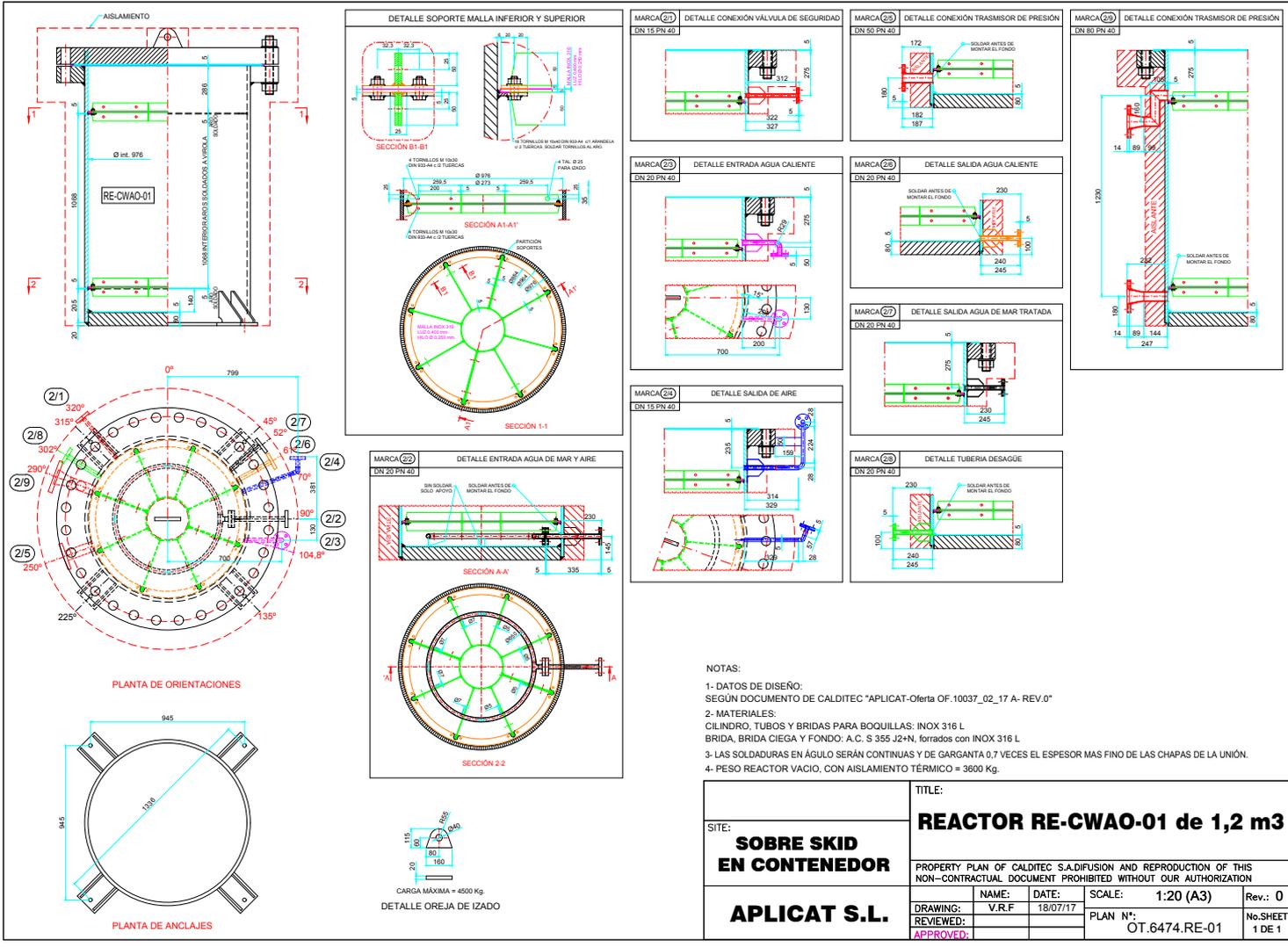


Figura 4.11 Plano al detalle del reactor RE-CWAO-01

## Intercambiador (EX-CWAO-01)

El intercambiador de calor EXCWAO-01, es uno de los equipos más importantes de la etapa de regeneración, pues es el encargado de transferir calor al agua recirculada y por lo tanto de mantener la temperatura de trabajo. De la misma forma que los reactores, este debe estar diseñado al detalle, para operar en las mismas condiciones de operación [ $P=20$  bar,  $T=200^{\circ}\text{C}$ ].



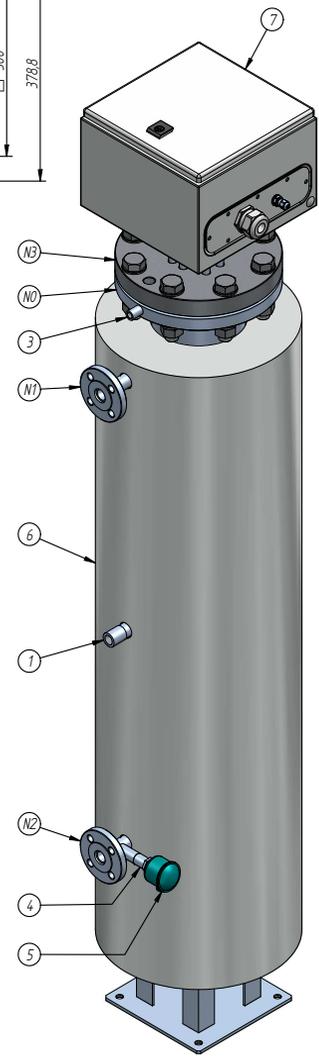
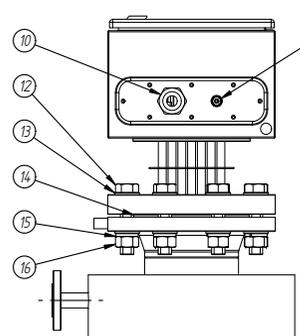
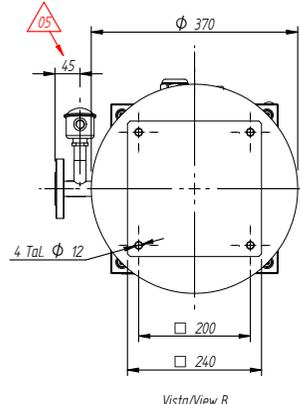
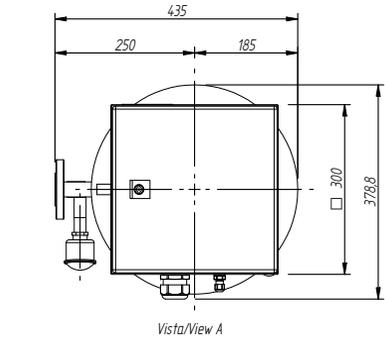
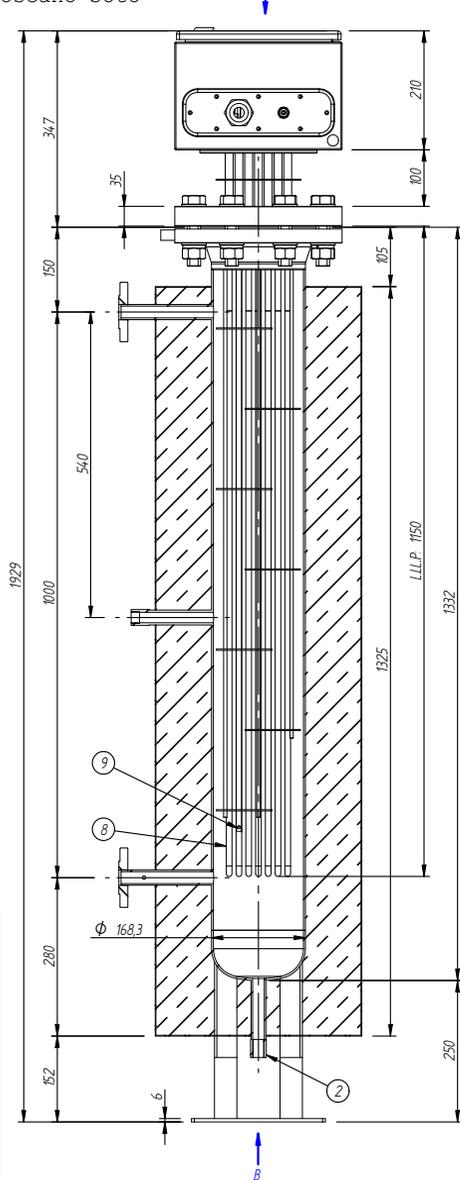
*Figura 4. 9 Intercambiador de calor*



*Figura 4. 10 Disposición en planta*

El intercambiador EXCWAO-01, queda emplazado entre los reactores en el interior del container marítimo. El objetivo de esta ubicación, no es otra que la de dar el servicio correcto a ambos reactores en la etapa de regeneración, minimizando el entramado de tuberías necesario para la consecución de dicha etapa. El intercambiador, del tipo eléctrico por resistencias y con una potencia de hasta 40kW, tiene como presión y temperatura de diseño 25 Barg y  $210^{\circ}\text{C}$ . La siguiente figura, muestra el plano de detalle de este intercambiador.

Rev.	Descripción / Description	Dibujado / Drawn	Fecha / Date	Aprobado / Checked
04	Edición para fabricación	Daniel Mora	21/06/2017	Enric Alá
05	Modifica cota de la sonda de temperatura	Daniel Mora	26/06/2017	Enric Alá



CONDICIONES DE TRABAJO / WORKING ENVIRONMENT:		MEDIOS DE TRABAJO / WORKING ENVIRONMENT:		INFORMACIÓN GENERAL / GENERAL INFORMATION	
AGUA DE MAR PRETRATADA		AGUA DE MAR PRETRATADA		TENSIÓN / VOLTAGE: 3~400V	
INLET 15 °C		OUTLET 200 °C		POTENCIA / POWER: 40 kW (+5%-10%)	
TEMPERATURA / TEMPERATURE: 200 °C		DISEÑO / DESIGN (TS): 210 °C		Nº ETAPAS / STAGES: 1 x 40 Kw	
FLASHPOINT: °C		TRABAJO / WORK (PI): 22 BarG		CARGA / LOAD: ~5.3 W/cm²	
CAUDAL / FLOW: Min. 400 dm³/h		DISEÑO / DESIGN (PS): 25 BarG		CÓDIGO DE DISEÑO / RECIPIENTE: AD MENSILATER	
Max. 400 dm³/h		PRUEBA / TEST (PT): 35.8 BarG		RECIPiente: ASME VIII Div. 1	
GRADO IP / IP GRADE: 65		VAPOR A / AT (TS): >0.5 BarG		PESO APROX. VACÍO / EMPTY WEIGHT: ~82 kg	
PESO APROX. LLENO / FULL APPROX. WEIGHT: ~109 kg		DIMENSIONES EXTERIORES / EXT. DIMENSIONS: 379 x 435 x 1929 mm.		DIMENSIONES INTERIORES / INT. DIMENSIONS: 379 x 435 x 1929 mm.	
INFORMACIÓN DEL RECIPIENTE / VESSEL INFORMATION					
DIÁMETRO DE LA VÍROLA / SHELL DIAMETER: 6"		TIPO DE AISLANTE / INSULATION MATERIAL: LANA MINERAL / MINERAL WOOL		ESPAESOR / THICKNESS: 100 mm	
MATERIAL: AISI-316L		CALORIFUGADO / THERMAL INSULATION: SI		RECUBRIMIENTO / COVERING: CHAPA ALUMINO / ALUMINUM SHEET	
CUADRO ELÉCTRICO / SWITCHBOARD					
SUMINISTRADO POR / SUPPLIED FOR: ELECTRICIDAD		TIPO DE CONTROL DE POTENCIA / POWER CONTROL TYPE: NO		GRADO DE PROTECCIÓN IP / IP PROTECTION DEGREE: NO	
CLASE S/DIRECTIVA 2014/68/UE / CLASS ACC/DIRECTIVE 2014/68/UE					
PS: 25 BarG		P x V: °C		CATEGORÍA / III	
TS: 210 °C		L: °C		FLUIDO / FLUID: 2 - No peligroso / 2 - Not Dangerous	
V: 27 °C		C: °C			
19					
18					
17	Placa de características	1	-		
16	Tuerca hexagonal DIN 934 M24 M24 hexagonal nut DIN 934	8	Inoxidable A2-70 S. Steel A2-70		
15	Arandela grower DIN 127 para M24 Locking washer DIN 127 for M24	8	Inoxidable A2-70 S. Steel A2-70		
14	Junta IBC para DN 150 PN 40 según EN 1534-1 IBC gasket for DN-150 PN-40 according EN 1534-1	1	Novatex premium II		
13	Arandela plana DIN 125 para M24 Flat washer DIN 125 for M24	16	Inoxidable A2-70 S. Steel A2-70		
12	Tornillo DIN 933 M24 x 110 DIN 933 M24 x 110 screw	8	Inoxidable A2-70 S. Steel A2-70		Par de apriete: 493 Nm Tightening torque: 493 Nm
11	Prensaestopas de alimentación de control Control supply cable gland	1	Poliámidas Polyamide		M12 Ø Cierre: 3.5 - 7 mm Clamping Ø: 3.5 - 7 mm
10	Prensaestopas de alimentación de potencia Power supply cable gland	1	Poliámidas Polyamide		M40 Ø Cierre: 19 - 28 mm Clamping Ø: 19 - 28 mm
9	Limitador de temperatura de rearme manual 210°C Manual reset limiter 210°C	2	-		Conectados en serie Connected in series
8	Resistencias eléctricas blindadas Electric heating elements	12	Funda: AISI-316L Sheath: AISI-316L		~230V 3333W Ø10 mm Forma / Shape "U"
7	Caja de conexiones Connection box	1	Acero pintado Painted steel		
6	Calorifugado Thermal insulation	-	Según tabla According table		
5	Sonda PT100 con cabezal DIN B PT-100 probe with DIN B head	1	Funda: AISI-316 Sheath: AISI-316		Rosca 3/8" G 3/8" G plug
4	Manguito 3/8" G Hembra para sonda de temperatura 3/8" G female sleeve for temperature sensor	1	AISI-316L (1.4404)		Fig. 270
3	Manguito 1/4" G Hembra para purga de aire 1/4" G female sleeve for air purge	1	AISI-316L (1.4404)		Fig. 270
2	Manguito 1/2" G Hembra para drenaje 1/2" G female sleeve for drain	1	AISI-316L (1.4404)		Fig. 270
1	Manguito 1/2" G Hembra para válv. De seguridad 1/2" G female sleeve for safety valve	1	AISI-316L (1.4404)		Fig. 270
N3	Brida resistencias EN-1092-1/05/A/DN150/PN40 Resistors flange EN-1092-1/05/A/DN150/PN40	1	AISI-316L (1.4404)		Espesor: 35 mm Thickness: 35 mm
N2	Brida de salida EN-1092-1/11/A/DN20/PN40 Outlet flange EN-1092-1/11/A/DN20/PN40	1	AISI-316L (1.4404)		Cara B1
N1	Brida de entrada EN-1092-1/1/81/DN20/PN40 Inlet flange EN-1092-1/1/81/DN20/PN40	1	AISI-316L (1.4404)		Cara B1
N0	Brida de acople EN-1092-1/11/81/DN150/PN40 Coupling flange EN-1092-1/11/81/DN150/PN40	1	AISI-316L (1.4404)		Cara B1
ITEM	DESCRIPCIÓN / DESCRIPTION	CANT. / QTY.	MATERIAL	COMENTARIOS / COMMENTS	
Escala / Scale	1/8 FOR-62 Ed3	Número de plano / Drawing number			
Formato / Format	A3	17-0056_5			
Unidades / Units	mm	Artículo / Article F30492			
Realizado / Author	Daniel Mora	Descripción / Description Grupo GCP-C-V-CAL 6" DN150 PN40 EIS DN20 PN40 3~400V - 40 kW			
Creado / Creation date	21/06/2017				
Aprobado / Checked	Enric Alá				

Figura 4.14 Plano del intercambiador

## Sensores

Además de los elementos mostrados anteriormente, adquiere especial relevancia, identificar y escoger los diferentes sensores a instalar en planta. A continuación, se mostrarán las diferentes características de los sensores instalados.

### ➤ Medidor de Caudal

El sensor usado en el módulo de tratamiento de materia orgánica, es un sensor electromagnético de tubo, especialmente diseñado para la medida de aguas potables, de la industria y residuales. El modelo instalado corresponde al modelo SITRANS FM, tipo MAGFLO MAG 5100 W y con convertidor para la medida de caudal, magnético-inductivo, modelo Sitrans FM, tipo Magflo MAG5000. La siguiente figura, presenta el modelo escogido.



*Figura 4. 11 Medidor caudal SITRANS*

Las características técnicas del sensor se muestran en la siguiente tabla.

*Tabla 4. 5 Detalles técnicos - 7ME6520 DN25 PN40.*

ESPECIFICACION TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Diámetro nominal	DN 25
Presión nominal	PN 40
Material de los electrodos	Hastelloy C-276
Salida analógica	4..20 mA
Rango de temperaturas	-10 to +70 ° C

Desde el punto de vista de control, las señales usadas para este sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas a continuación.

Tabla 4. 6 Señales asociadas a 7ME6520 DN25 PN40.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor caudal	FIT-CWAO-01	Analógica	Medición caudal

### ➤ Sensores de Nivel

#### *SISTRANS P DS III 7MF4033 -1AC00*

EL medidor de nivel SITRANS P DS III 7MF4033, es un medidor para presión relativa o nivel en tanque abierto, con manejo local, mediante botones y LCD incluidos de forma estándar, y a distancia mediante protocolo Hart. La siguiente figura, presenta el modelo escogido.



Figura 4. 12 Medidor nivel SISTRANS

Las características técnicas del sensor de nivel utilizado se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4. 7. Detalles técnicos - SISTRANS P DS III 7MF4033 -1AC00.

ESPECIFICACIÓN TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango temperaturas	-40 to 200 °C (-40 ... 392 °F)
Rango presiones	8.3-250 mbar
Señal salida	4 to 20 mA
Conexión	two-wire
Comunicación	HART
Tensión alimentación	10.5-45 VCC

En referencia al control, las señales utilizadas para este sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas a continuación.

Tabla 4. 8. Señales asociadas a 7ME6520 DN25 PN40.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor nivel	LIT-CWAO-01	Analógica	Nivel en tanque RD-CWAO-01

### SISTRANS P DS III 7MF4433 -1DY22

El sensor de nivel SITRANS P DS III 7MF4033 -1DY22, es un sensor de nivel por presión diferencial con manejo local mediante pantalla LCD y a distancia, mediante protocolo Hart. Además, estos modelos implementan sellos separadores de diafragma para la operación a las altas temperaturas y presiones exigidas por el proceso en su etapa de regeneración.



Figura 4. 13 Medidor nivel SISTRANS

Las características técnicas del sensor de nivel utilizado se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 4. 9. Detalles técnicos - SISTRANS P DS III 7MF4433 -1DY22

ESPECIFICACION TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango temperaturas	-40 to 200 °C (-40 ... 392 °F)
Rango presiones	16-40 BAR
Señal salida	4 to 20 mA
Conexión	two-wire
Comunicación	HART
Tensión alimentación	10.5-45 VCC

Desde el punto de vista de control, las señales utilizadas para el sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas en la tabla siguiente.

Tabla 4. 10. Señales asociadas a SISTRANS P DS III 7MF4433 -1DY22.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor nivel	LIT-CWAO-02	Analógica	Nivel en reactor RE-CWAO-01
Medidor nivel	LIT-CWAO-03	Analógica	Nivel en reactor RE-CWAO-02

➤ Sensores de Presión

*SISTRANS P DS III 7MF4033 -1DC00*

Este sensor de presión, es un sensor para bajas presiones de hasta 16 bar. El sensor, ha sido diseñado para la transmisión de presiones relativas o niveles en tanque abierto. El modelo escogido en concreto, se muestra a continuación:



Figura 4. 14 Medidor de presión SISTRANS

Las características técnicas del sensor se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. 11. Detalles técnicos - SISTRANS P DS III 7MF4033 -1DC00.

ESPECIFICACION TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango temperaturas	-40 to 100 °C (-40 ... 392 °F)
Rango presiones	0.16 a 16 BAR
Señal salida	4 to 20 mA
Conexión	two-wire
Comunicación	HART
Tensión alimentación	10.5-45 VCC

Desde el punto de vista de control, las señales usadas para este sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas a continuación.

Tabla 4. 12. Señales asociadas a SISTRANS P DS III 7MF4033 -1DC00.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor presión	PIT-CWAO-01	Analógica	Presión en entrada de reactores
Medidor presión	PIT-CWAO-04	Analógica	Presión en salida de reactores

### SISTRANS P DS III 7MF4033-1EY00

El transmisor de presión 7MF4033-1EY00, es un transmisor diseñado para la lectura de presiones relativas elevadas. El modelo seleccionado se muestra en la siguiente figura.



Figura 4. 15 Medidor de presión SISTRANS

La presión relativa obtenida es visible a través de la pantalla LCD que incorpora el transmisor. Además, la señal es transmitida por protocolo de comunicación Hart usando una señal 4..20mA, para su correcta lectura en panel. Las características técnicas especiales de este transmisor, se presentan en la tabla siguiente.

Tabla 4. 13. Detalles técnicos - SISTRANS P DS III 7MF4033 -1EY00

ESPECIFICACION TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango temperaturas	-40 to 100 °C (-40 ... 392 °F)
Rango presiones	0.63 a 63 BAR
Señal salida	4 ..20 mA
Conexión	two-wire
Comunicación	HART
Tensión alimentación	10.5-45 VCC

Desde el punto de vista de control, las señales usadas para este sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas a continuación.

Tabla 4. 14. Señales asociadas a SISTRANS P DS III 7MF4033 -1EY00.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor presión	PIT-CWAO-02	Analógica	Presión en reactor RE-CWAO-02
Medidor presión	PIT-CWAO-03	Analógica	Presión en reactor RE-CWAO-01

### ➤ Medidor TOC

El equipo analizador de TOC, es el encargado de medir el Carbono Orgánico Total (TOC), parámetro medido para controlar la eficiencia de la adsorción de la materia orgánica adsorbida en el proceso. El equipo, utiliza el método de oxidación de UV/ persulfato con detección de dióxido de carbono por análisis infrarrojo no dispersivo.

En el proceso de análisis, la muestra primero se acidifica y luego se rocía para eliminar el carbono inorgánico, el líquido restante se mezcla con persulfato de sodio y se digiere mediante dos reactores de alto rendimiento. El CO<sub>2</sub> resultante, se elimina del líquido y, después del secado, su concentración se mide con un analizador NDIR.



Figura 4. 16 Analizador TOC

Las principales características de este equipo analizador son presentadas en la siguiente tabla.

Tabla 4. 15. Características técnicas del equipo TOC.

ESPECIFICACIÓN TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango	0–5 mg/L to 20,000 mg/L
Tipo de medida	Continua
Límite de detección mínima	0.2 mg/L
Precisión	± 2% del total de escala no diluida, ± 4% del total de escala diluida
Tiempo de respuesta	Hasta 6 minutos, dependiendo del rango
Temperatura ambiente	5-40 °C
Temperatura de la muestra	2-70 °C
Presión entrada muestra	Sin presión
Tamaño	760 x 600 x 210 mm
Peso	37 kg (approx.)
Tensión alimentación	115-230 VAC 50/60 Hz
Carrier gas	Aire purificado
Reactivos	Ácido fosfórico y persulfato de sodio
Interferencias	Cloro
Salidas analógicas	2 x 4-20 mA
Salidas digitales	RS 485

A nivel de control, las señales que el equipo TOC utilizará, así como su codificación según PID, quedan definidas en la tabla siguiente.

Tabla 4. 16. Señales asociadas a SISTRANS P DS III 7MF4033 -1EY00.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	SEÑAL
Medidor TOC	AIT-UF-03	Analógica	TOC aguas entrada
Medidor TOC	TOC-CWAO-03	Analógica	TOC aguas de salida

### ➤ Medidor pH

El modelo de sensor de pH utilizado es el modelo CRISON pH 28 de transmisión monocanal, presentado en la siguiente figura.



Figura 4. 17. Analizador pH

Las características técnicas de este sensor se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4. 17. Características técnicas del sensor pH

ESPECIFICACIÓN TÉCNICA	DESCRIPCIÓN
Rango	0 to 14
Error de medida	$\leq 0.02$ pH, $\leq 1$ mV
Precisión	$\pm 0.01$ pH, $\pm 1$ mV
Tensión alimentación	AC < 250 V / < 3A / < 750 VA
Salidas analógicas	1 x 4-20 mA

Desde el punto de vista de control, las señales usadas para este sensor, así como su codificación según PID, quedan definidas a continuación

Tabla 4. 18. Características técnicas del sensor pH.

TIPO	CODIFICACIÓN	SEÑAL	DESCRIPCIÓN SEÑAL
Medidor pH	AIT-CWAO-01	Analógica	pH aguas salida

#### 4.1.5.4 Conexiones hidráulicas y neumáticas.

El conjunto de conexiones hidráulicas y neumáticas reflejadas en el PID de proceso se detallan a continuación para su óptima interpretación:

- ❖ DN50-AB-CWAO-F4: Entrada a depósito de alimentación RD-CWAO-01 [DIN PN40, DN50]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: RD-CWAO-01 a BC-CWAO-01 [DIN PN40, DN20]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: BC-CWAO-01 a RE-CWAO-01/RD-CWAO-02 [DIN PN40, DN20]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: RE-CWAO-01/02 a VB-CWAO-11/12 [DIN PN40, DN20]
- ❖ DN20-AB-CWAO-V4: VB-CWAO-11/12 a AOP [DIN PN40, DN20]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: RE-CWAO-01/02 a BC-CWAO-02 [DIN PN40, DN20]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: BC-CWAO-02 a EX-CWAO-01 [DIN PN40, DN20] a [DIN 2502 PN40, DN50]
- ❖ DN20-AB-CWAO-F4: EX-CWAO-01 a RE-CWAO-01/02 [DIN 2502 PN40, DN50] a [DIN PN40, DN20]

Esta codificación simplificada, ayuda a la interpretación rápida de las características de las tuberías son un simple vistazo al PID. En concreto, la codificación identificada en las líneas de proceso corresponde a:

- ❖ DN: Correspondiente al diámetro nominal de tubería
- ❖ PN: Correspondiente a la presión nominal.
- ❖ AB: clasificación del líquido que circula por tubería. En este caso agua salada o de red

- ❖ CWAO: Identificación del proceso. *Catalytic Wet Air Oxidation*.
- ❖ F4/V4: Correspondiente al material de tubería. (F4: AISI 316L  
PN40 V4: PVC-U SDR PN16.)

#### 4.1.6 Implantación del skid.

Debido a que el equipo skid, deberá formar parte de un sistema de equipos modulares y a su vez el conjunto de módulos, se debe poder transportar de forma fácil y óptima, se ha definido que el sistema modular quede ensamblado en el interior de diferentes containers marítimos. El objetivo principal es facilitar el transporte de los mismos, especialmente cuando el tratamiento se realice en su fase Downstream, dónde los containers serán enviados a Turquía, para el tratamiento de aguas reales procedentes de refinería. Por este motivo, el espacio para la construcción del Skid queda acotado a unas medidas determinadas y es por ello, que tanto el diseño, como la posterior interpretación de los planos adquieren una especial relevancia.

En concreto, los planos alzado y planta, son requeridos para acotar debidamente las medidas del skid, así como establecer una distribución óptima de los equipos en el mismo.

##### 4.1.6.1 *Alzado*

El plano alzado, representa la proyección paralela al skid y es de gran utilidad para la correcta distribución de los equipos, así como para conocer las medidas de altura y largo especificados para el skid. La siguiente figura, muestra el plano alzado de nuestro proceso.

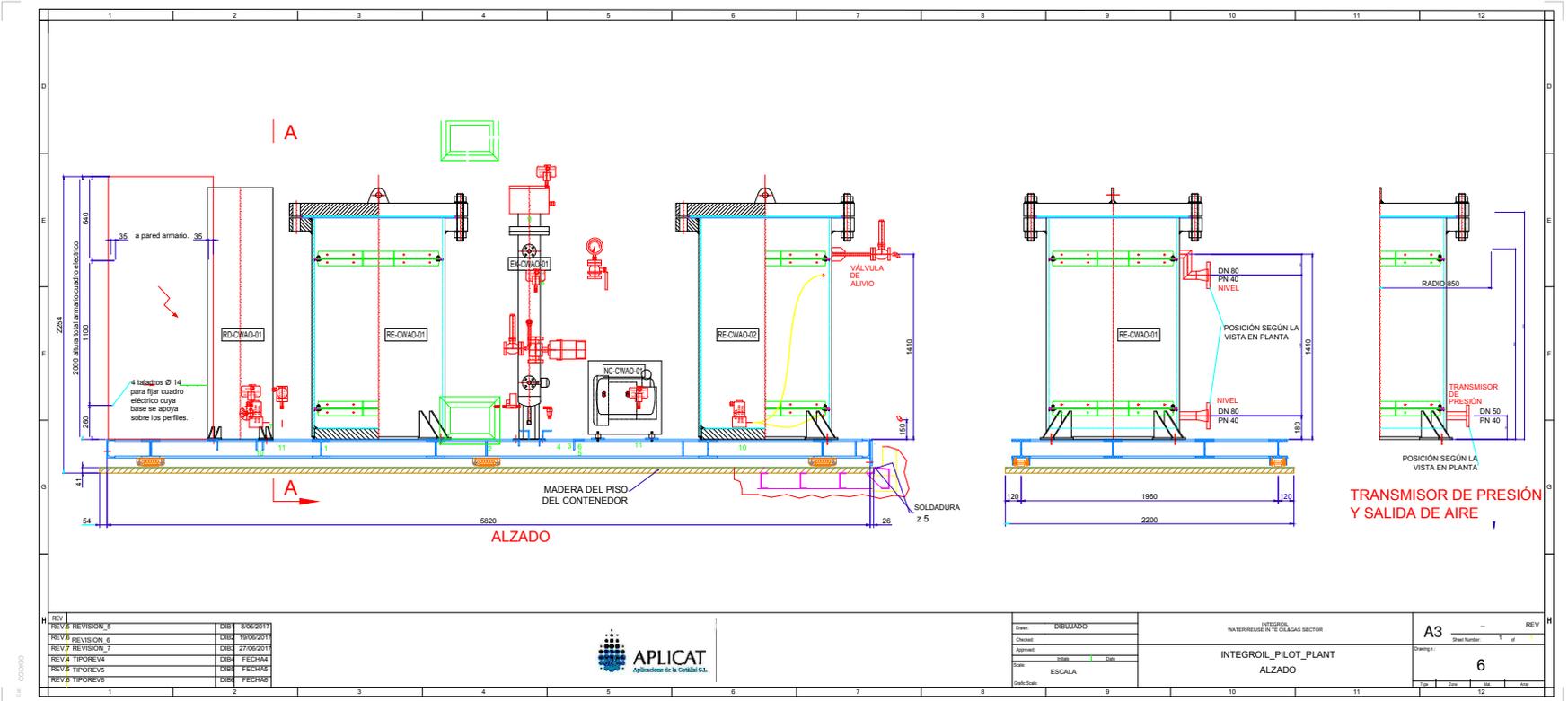


Figura 4.22 Plano Alzado.

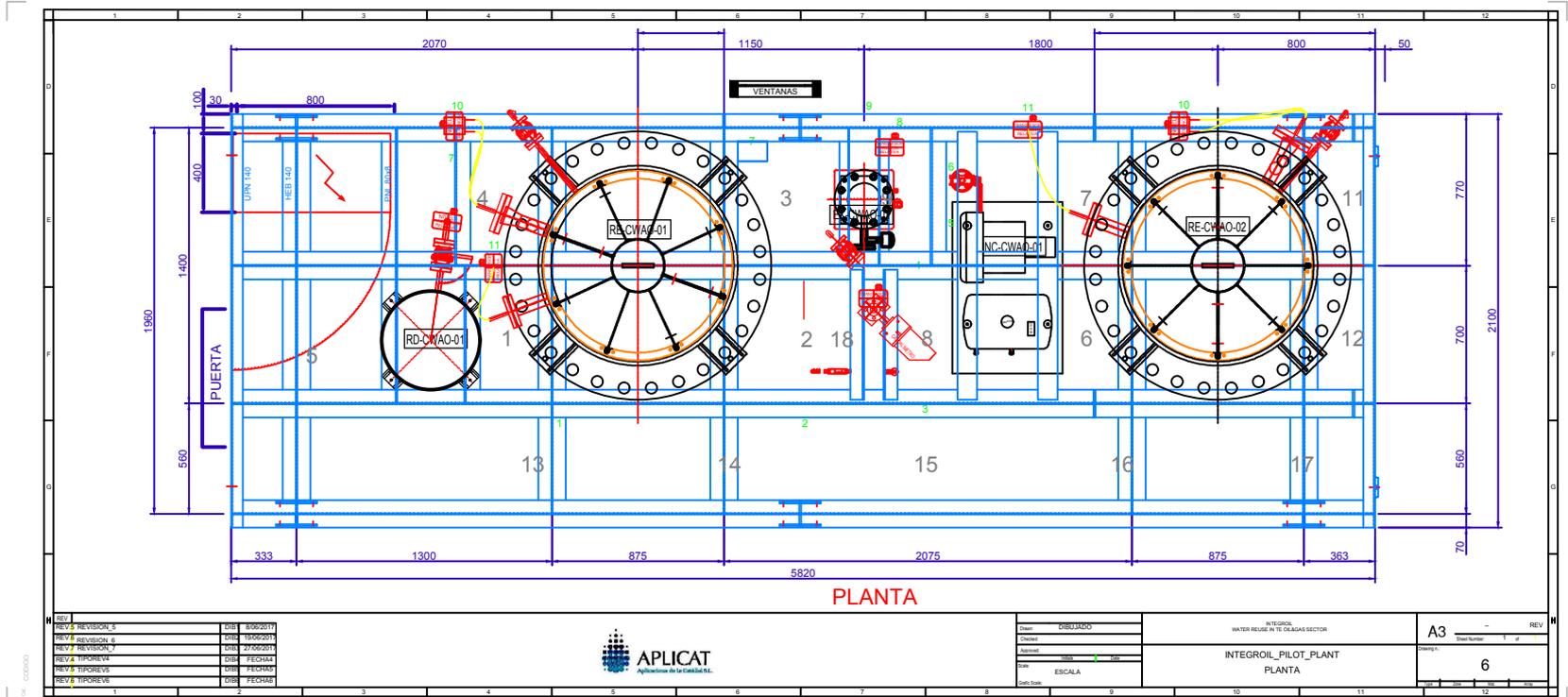


Figura 4.23 Plano Planta

#### 4.1.6.2 *Planta*

El plano planta, representa la proyección horizontal del skid y es de gran utilidad para la correcta distribución de los equipos, así como para conocer las medidas de ancho y largo especificados para el skid. La siguiente figura, muestra el plano alzado de nuestro proceso.

#### 4.1.7 Dimensiones y pesos

La siguiente tabla resume las dimensiones y pesos del skid finalizado.

Tabla 4. 19. Dimensiones y peso.

Parámetro	Valor	Unidades	Comentarios
Largo	5900	mm	
Ancho	2200	mm	
Alto	2400	mm	
Peso planta	19000	kg	Equipos llenos

#### 4.1.8 Servicios

Los servicios requeridos para el correcto funcionamiento del prototipo, son los indicados en la siguiente tabla.

Tabla 4. 20 Servicios requeridos.

SERVICIO	VALOR	UNIDADES
Potencia instalada	50	kW
Consumo etapa adsorción	6	kW
Consumo etapa regeneración	42	kW
<b>AGUA DE RED</b>		
Volumen <sup>3</sup>	1	m3
<b>AIRE COMPRIMIDO</b>		
Tipo	--	
Presión	8	bar
Flujo <sup>4</sup>	Negligible	
Tipo	--	
Presión	20	bar
Flujo <sup>5</sup>	1	m3/h

Pese a que la potencia instalada para la planta sean 50kW, cabe remarcar que 42 de estos 50 kW, serán utilizados para la etapa de regeneración y por lo tanto la mayor parte del tiempo de explotación, no serán utilizados. De igual forma, los servicios de aire y agua, serán únicamente requeridos en la etapa de regeneración, a excepción del aire

<sup>3</sup> Uso en la etapa de regeneración

<sup>4</sup> Uso para instrumentación

necesario para la operación de la instrumentación, como los actuadores de las válvulas.

#### 4.1.9 Sistema de control

Para el control de proceso y su correcta operación automatizada, es de especial relevancia realizar un correcto diseño de la instrumentación necesaria para la operación, así como disponer de una lógica de control adecuada. Para el prototipo de Aplicat, se dispondrá de un sistema micro PLC M340 que se encargará de recibir y enviar señales a de los diferentes equipos e instrumentos del proceso, a través de un monitor HMI instalado en campo, concretamente en el cuadro de electricidad, a través de la cual el operario podrá operar/controlar toda la instrumentación y equipos de proceso.



Figura 4. 18. Panel de control

El sistema de control recopilará los datos obtenidos para poder ofrecer al usuario la base de datos obtenida en la operación. Además, la base de datos generada será utilizada por el sistema global DSS, sistema de soporte de decisiones, integrado para el conjunto modular y encargado de la toma de decisiones para operar de forma óptima una vez analizadas y comparadas las diferentes alternativas presentes en la operación del conjunto modular.

La siguiente figura, muestra el diagrama de flujo para el sistema de control, identificando todos los elementos de control y equipos de forma generalizada.

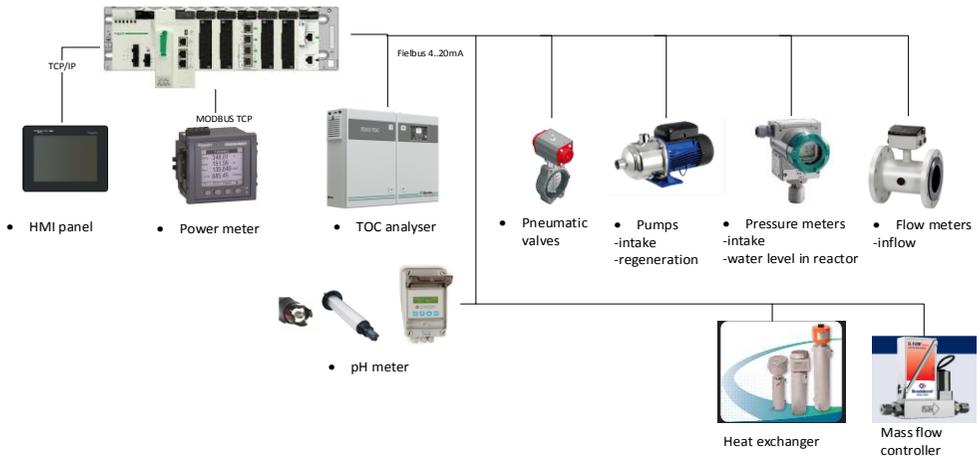


Figura 4. 19 Diagrama de control

#### 4.1.9.1 Instrucciones de operación

A través del panel HMI, el operador podrá manejar el proceso según las instrucciones de operación indicadas a continuación. En la pantalla general, el operador pulsando a través del botón HOME, accederá al menú principal, donde encontrará la pantalla siguiente.

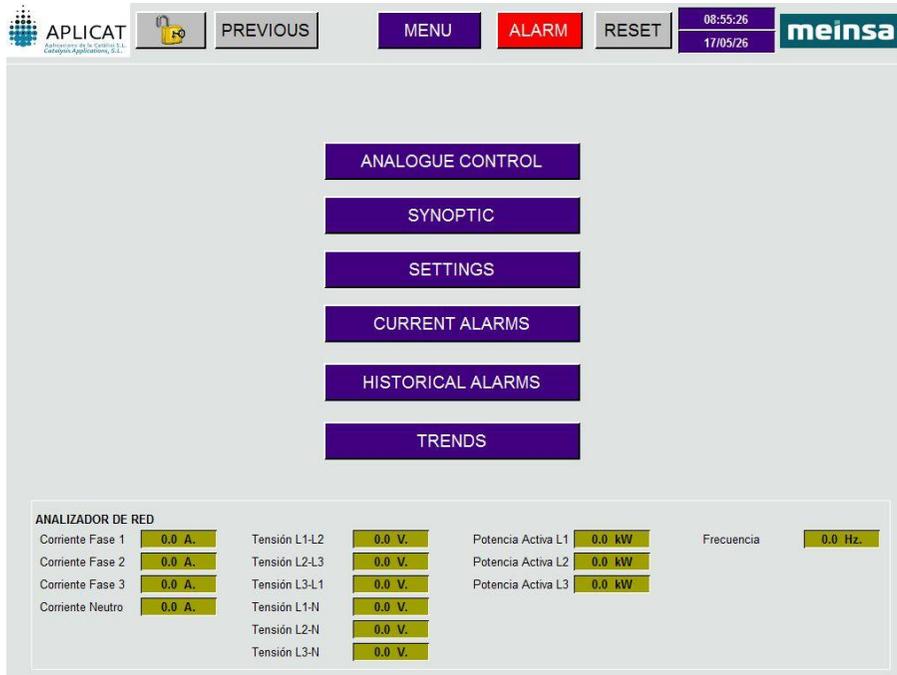


Figura 4.20 Menú principal de Control

Y a partir de este menú general, el operario podrá desplazarse a través de los diferentes submenús que podrá encontrar.

## CONTROL ANALÓGICO

En esta pantalla el operario podrá introducir los diferentes valores de las alarmas de los diferentes parámetros de proceso. Además, en este submenú también se podrán adaptar los diferentes escalados para los analizadores y transmisores.

	ENABLE ALARM	SP HH	ENABLE ALARM	SP H	ENABLE ALARM	SP L	ENABLE ALARM	SP LL	MAXIMUM SCALING	MINIMUM SCALING	SIMULATION
Storage Tank Level (LIT-CWAO-01)	<input type="checkbox"/>	100.00 %	<input type="checkbox"/>	95.00 %	<input type="checkbox"/>	15.00 %	<input type="checkbox"/>	10.00 %	100.00 %	0.00 %	<input type="checkbox"/>
Level Reactor 2 (LIT-CWAO-02)	<input type="checkbox"/>	90.00 %	<input type="checkbox"/>	80.00 %	<input type="checkbox"/>	20.00 %	<input type="checkbox"/>	15.00 %	100.00 %	0.00 %	<input type="checkbox"/>
Level Reactor 1 (LIT-CWAO-03)	<input type="checkbox"/>	100.00 %	<input type="checkbox"/>	80.00 %	<input type="checkbox"/>	20.00 %	<input type="checkbox"/>	15.00 %	100.00 %	0.00 %	<input type="checkbox"/>
TOC Input Reactors (AIT-CWAO-01_TOCT)	<input type="checkbox"/>	200.00 ppm	<input type="checkbox"/>	200.00 ppm	<input type="checkbox"/>	0.00 ppm	<input type="checkbox"/>	0.00 ppm	200.00 ppm	0.00 ppm	<input type="checkbox"/>
TOC Output Reactors (AIT-CWAO-02_TOCT)	<input type="checkbox"/>	300.00 ppm	<input type="checkbox"/>	300.00 ppm	<input type="checkbox"/>	0.00 ppm	<input type="checkbox"/>	0.00 ppm	200.00 ppm	0.00 ppm	<input type="checkbox"/>
Pressure Input Reactors (AIT-CWAO-01)	<input type="checkbox"/>	5.00 bar	<input type="checkbox"/>	4.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	16.00 bar	0.00 bar	<input type="checkbox"/>
Pressure Reactor 1 (PIT-CWAO-02)	<input type="checkbox"/>	26.00 bar	<input type="checkbox"/>	20.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.70 bar	<input type="checkbox"/>	0.70 bar	63.00 bar	0.63 bar	<input type="checkbox"/>
Pressure Reactor 2 (PIT-CWAO-03)	<input type="checkbox"/>	26.00 bar	<input type="checkbox"/>	20.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	63.00 bar	0.63 bar	<input type="checkbox"/>
Pressure Output Reactors (PIT-CWAO-04)	<input type="checkbox"/>	5.00 bar	<input type="checkbox"/>	4.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	<input type="checkbox"/>	0.00 bar	16.00 bar	0.00 bar	<input type="checkbox"/>
Temperature 0-300°C (TIT-CWAO-01)	<input type="checkbox"/>	250.00 °C	<input type="checkbox"/>	240.00 °C	<input type="checkbox"/>	5.00 °C	<input type="checkbox"/>	5.00 °C	350.00 °C	0.00 °C	<input type="checkbox"/>
pH 0-14 (AIT-CWAO-01_pH)	<input type="checkbox"/>	14.00 pH	<input type="checkbox"/>	14.00 pH	<input type="checkbox"/>	0.00 pH	<input type="checkbox"/>	0.00 pH	14.00 pH	0.00 pH	<input type="checkbox"/>

Figura 4. 21 Control analógico. Submenú

## SINÓPTICO

Desde este submenú el operario podrá acceder al control del diagrama de proceso.

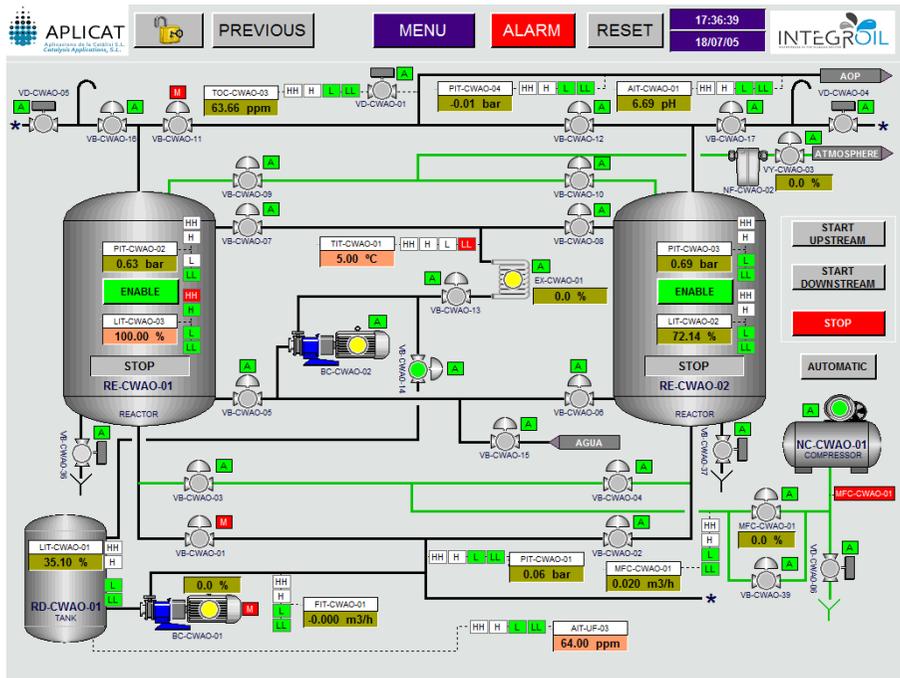


Figura 4. 22 Sinóptico. Submenú

En la parte derecha de la pantalla del submenú, el operario encontrará los siguientes botones:

- ❖ START UPSTREAM: Mediante este botón, el operador podrá poner en funcionamiento el proceso cuando el escenario en el que se va a operar sea *Upstream*
- ❖ START DOWNSTREAM: Mediante este botón, el operador podrá poner en funcionamiento el proceso cuando el escenario en el que se va a operar sea *Downstream*
- ❖ STOP: El botón servirá para parar la operación
- ❖ AUTOMATIC: El botón, pondrá inmediatamente todos los equipos en modo automático.

Adicionalmente, en esta pantalla el operador podrá escoger los principales equipos y establecer el modo de operación deseable para estos (automático o manual, además también es posible habilitar o deshabilitar las alarmas de los instrumentos, tal y como se muestra en la siguiente figura)

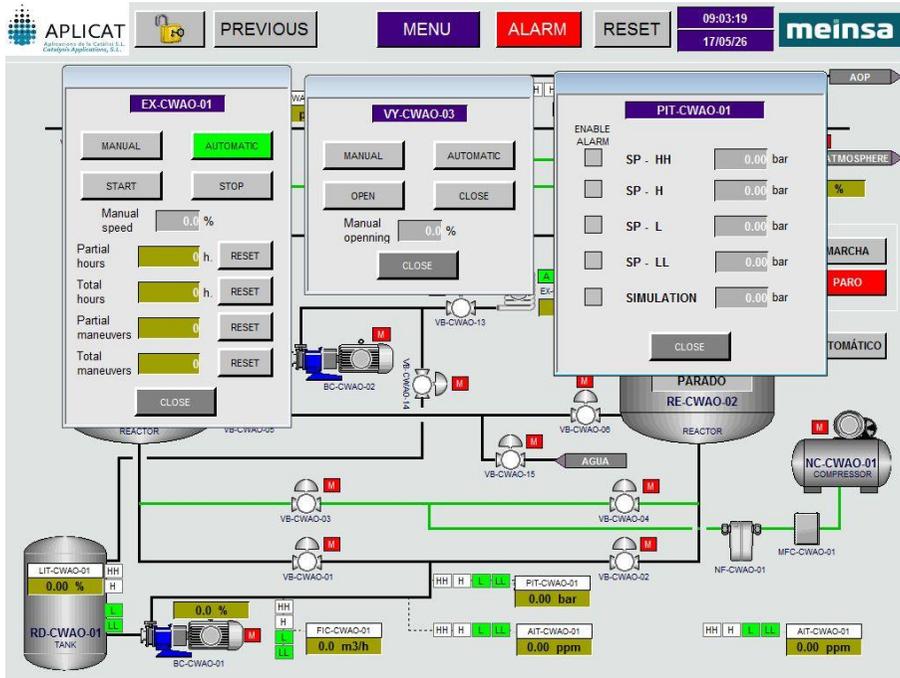


Figura 4. 23 Desplegable Sinóptico. Submenú

## SETTINGS

En el submenú de settings, el operador podrá acceder y establecer los diferentes setpoints del proceso.

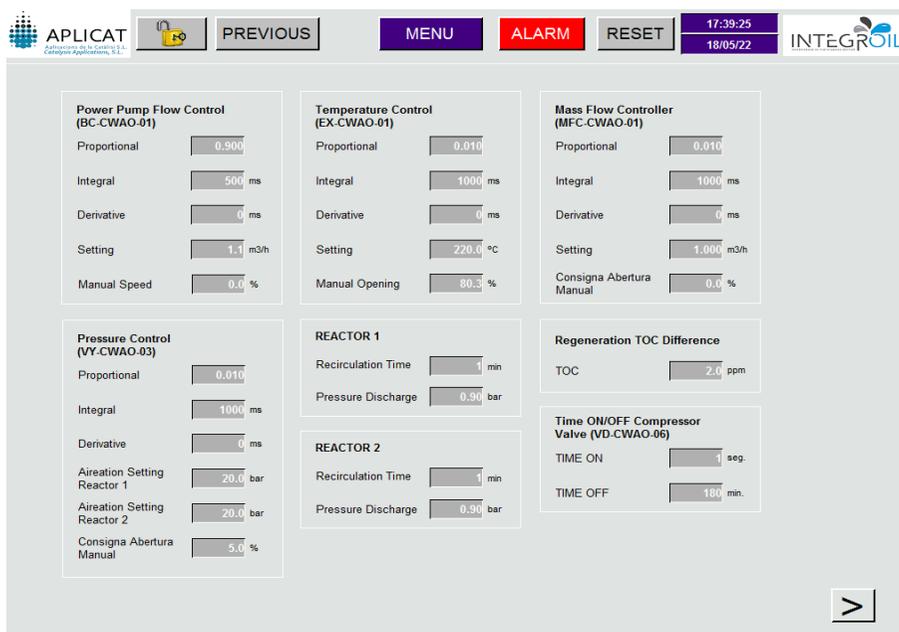


Figura 4. 24 Settings. Submenú

### ❖ POWER PUMP FLOW CONTROL (BC-CWAO-01)

A través de este botón el operario podrá modificar el valor del caudal de la bomba BC-CWAO-01.

### ❖ PRESSURE CONTROL(VY-CWAO-03)

El usuario, a través de este cuadro, podrá definir qué presión de trabajo será alcanzada en la etapa de regeneración producida en los reactores. La presión vendrá regulada por la válvula *Back pressure* VY-CWAO-03.

#### ❖ TEMPERATURE CONTROL(EX-CWAO-01)

El usuario, a través de este cuadro, podrá definir la temperatura de trabajo en la etapa de regeneración. Esta temperatura será aportada por el intercambiador EXCWAO-01.

#### ❖ RECIRCULATION TIME

El usuario podrá modificar el tiempo de la etapa de regeneración y además establecer la presión mínima alcanzable por el reactor regenerado, una vez la etapa de regeneración se encuentre en su fase final.

#### ❖ MASS FLOW CONTROLLER (MFC-CWAO-01)

Desde este cuadro, el usuario podrá tener el control del controlador de flujo másico, que será usado en la fase de regeneración.

#### ❖ REGENERATION TOC DIFFERENCE

Este parámetro, es un parámetro muy importante. Este valor establece la diferencia entre el TOC del agua de entrada al proceso y el TOC del agua de salida del proceso. Cuando este valor sea muy bajo, se entenderá que el catalizador confinado en los reactores está alcanzando el estado de colmatado. Cuando el valor de a diferencia de TOC se encuentre por el valor establecido por el usuario en este cuadro, entonces se dará inicio a la etapa de regeneración.

#### ❖ TIME ON/OFF COMPRESSOR (VD-CWAO-06)

Este valor establece con qué frecuencia se realizará el purgado del equipo compresor VD-CWAO-06 para eliminar el agua condensada.



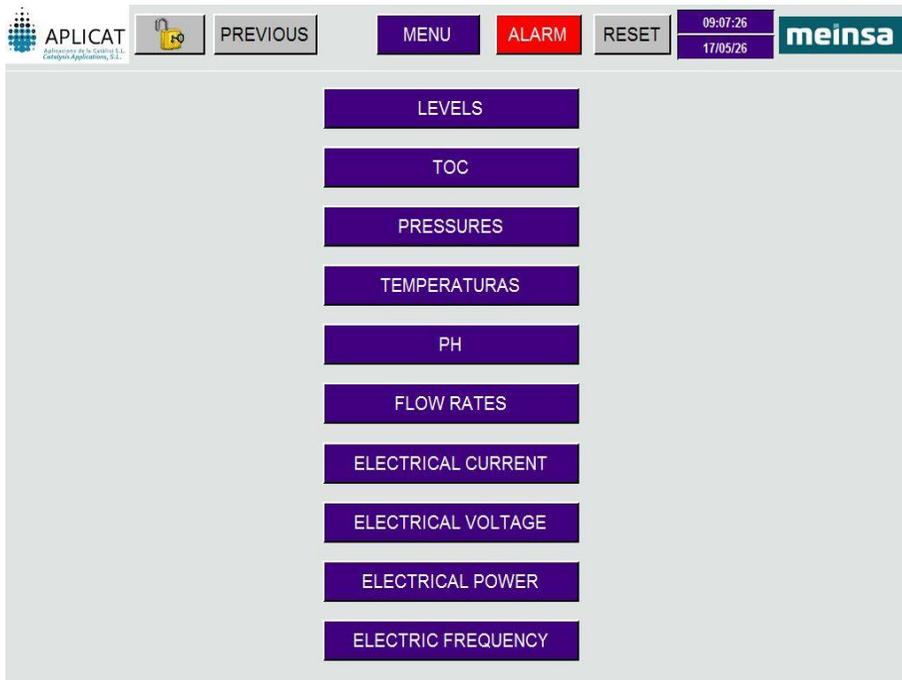


Figura 4. 26 TRENDS . Submenú 1

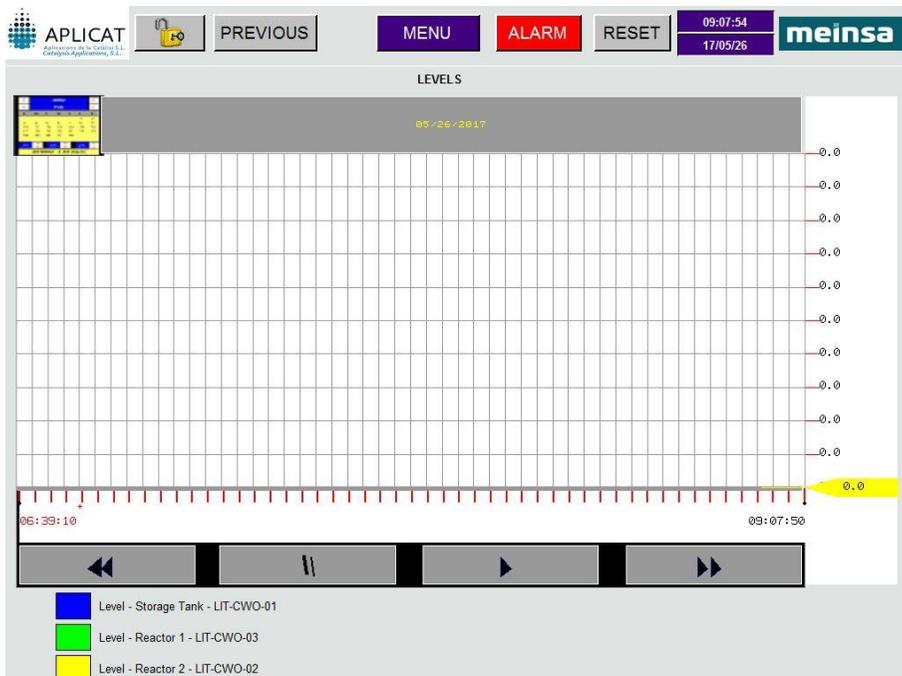


Figura 4. 27 TRENDS. Submenú 2

#### 4.1.9.2 Enclavamientos

Para asegurar un correcto y seguro modo de funcionamiento del proceso, se han de establecer una serie de enclavamientos que actuarán sobre diferentes equipos en caso de que se produzca alguna de las condiciones establecidas. La siguiente tabla muestra los diferentes enclavamientos definidos para el proceso.

Tabla 4. 21 *Enclavamientos de proceso*

EQUIPO	ENCLAVAMIENTO
BC-CWAO-01	Muy bajo nivel LIT-CWAO-01
	Válvulas VB-CWAO-01 y VB-CWAO-02 cerradas
	Alta presión en el Reactor RE-CWAO-01 con VB-CWAO-01
	Alta presión en el Reactor RE-CWAO-02 con VB-CWAO-02
	Alta presión en PIT-CWAO-01
	Caudal bajo en FIT-CWAO-01 después de 5 seg. BC-CWAO-01 ON
BC-CWAO-02	Muy bajo nivel en LIT-CWAO-03 con VB-CWAO-05 abierta
	Muy bajo nivel en LIT-CWAO-02 con VB-CWAO-06 abierta
	Válvulas VB-CWAO-06 y VB-CWAO-05 cerradas
	VB-CWAO-13 y VB-CWAO-14 cerradas
	Válvula VB-CWAO-13 abierta y VB-CWAO-07 y VB-CWAO-08 cerrada
EX-CWO-01	Bomba de recirculación BC-CWAO-02 parada
VB-CWAO-03	Baja presión en el compresor NC-CWAO-01
VB-CWAO-04	Baja presión en el compresor NC-CWAO-01
NC-CWAO-01	Alta presión en PIT-CWAO-02 (Reactor RE-CWAO-01)
	Alta presión en PIT-CWAO-03 (Reactor RE-CWAO-02)

## 4.2 UPSTREAM

### 4.2.1 Localización

Tal y como se ha comentado con anterioridad, las pruebas de desarrollo para el escenario *Upstream* fueron realizadas en las instalaciones de la planta desaladora de La Tordera (20 hm<sup>3</sup> / año de capacidad), ubicada en Blanes, España. Esta instalación estaba gestionada por ACCIONA Agua (en consorcio con la empresa privada Aqualia, S.A) desde 2003 y hasta mediados de 2018. A partir de esta fecha, la instalación de desalación pasó a ser administrada por la empresa ATLL Concesionaria de la Generalitat de Catalunya, S.A. Debido a que la gestión de la planta se administraba por ACCIONA Agua, uno de los socios del proyecto Integroil, no se requirieron permisos especiales para llevar a cabo a instalación de la planta piloto en el área.



Figura 4. 28 Vista panorámica de la planta desaladora de La Tordera.

Para seleccionar la ubicación de la planta piloto dentro de la desaladora de La Tordera, se realizaron varias visitas técnicas, en las cuales entre la gerencia de la instalación y el coordinador técnico del proyecto INTEGROIL se acordó la ubicación de la planta piloto, teniendo en cuenta el acceso de los servicios básicos a la planta (agua, electricidad, aire a presión, etc...) e intentar evitar perturbaciones en el funcionamiento de la planta desaladora debido a la presencia de la planta piloto.

La anterior figura muestra la vista aérea de la planta desaladora de La Tordera en la que se indica la ubicación exacta (marcada en rojo) de la Planta Piloto **Integroil**.

#### 4.2.2 Caracterización de la Produced Water

La explotación de la planta en el escenario *Upstream*, supone un trabajo muy complejo en términos de contratos, ya que muchas de las actividades están restringidas en estos escenarios. Además, la composición y características de la PW pueden variar significativamente según una serie de factores ambientales, por lo tanto, tratar concretamente la PW de un determinado lugar, no asegura que la plataforma también sea efectiva en otro sitio. En consecuencia, para hacer una demostración representativa y confiable para el sector sin generar una inversión desproporcionada de tiempo y costos, se decidió que el enfoque más apropiado implicaría la simulación de tres PW de diferentes características, basadas en la bibliografía existente. De esta forma, la plataforma de tratamiento INTEGROIL trabajó con una PW, a partir de una matriz de agua salada disponible en las instalaciones que ACCIONA gestiona permanentemente, para llevar a cabo actividades de I + D en relación con las tecnologías de desalinización de agua de mar (IDAM La Tordera, España). La composición de la PW sintetizada, se puede observar en la siguiente figura.

Tabla 4. 22 Composición de la PW

	PW 1	PW 2	PW 3
TOC (mg/l)	20	60	100
O&G (mg/l)	20	60	100
Turbidez (NTUs)	100	300	500
Xileno (mg/l)	1	3	5
Tolueno (mg/l)	2	6	10
Naftaleno (mg/l)	1	2	3
Ácido Acético (mg/l)	50	100	150
Ácido Propanoico (mg/l)	10	15	20
Ácido Malónico(mg/l)	6	8	10
Fenol (mg/l)	1	3	5
Metilfenol (mg/l)	1	3	5
Aceite sintético (mg/l)	20	60	100
Surfactante (mg/l)	120	100	120

### 4.2.3 Objetivos

El principal objetivo de este escenario, es la demostración expresa de la capacidad del prototipo para reducir el contenido en materia orgánica de la PW. Además de este objetivo, se prestará especial atención a algunos estudios secundarios, que mucho tienen que ver con el desarrollo de la tecnología como es la caracterización del catalizador en términos de estabilidad, robusteza y desactivación.

### 4.2.4 Resultados

La planificación inicial del estudio de la operación del prototipo para el escenario Upstream propuesto, marcaba una operativa de varios meses de pruebas con el prototipo en la localización de La Tordera, sin embargo, ciertos inconvenientes fortuitos acontecidos durante el inicio de la puesta en marcha, han reducido considerablemente el tiempo de experimentación para este escenario. Algunos de estos eventos son:

- ❖ Operatividad de la planta desaladora.

Debido a los requisitos de la Agencia Catalana del Agua, entidad pública a cargo de la gestión y planificación del agua a nivel regional, la planta desalinizadora tuvo que operar al 100% de su capacidad durante ciertos periodos de tiempo, periodos en los cuales se requirió el parado del sistema modular **Integroil** para la caracterización de consumo eléctrico de la planta desalinizadora a pleno rendimiento sin factores externos.

❖ Dificultades en el control de la materia orgánica.

El socio encargado de la síntesis de la PW utilizada en el proceso, tuvo dificultades en el suministro y la caracterización estable de las aguas, con especial mención al contenido de materia orgánica de estas, debido a la precipitación en algunos casos de compuestos orgánicos. No obstante, este inconveniente se solucionó, abarcando una serie de rangos diferentes para el contenido de materia orgánica contenido en el agua a tratar.

❖ Dificultades en el control y la operación automática.

Debido a los problemas de suministro de agua continuo y dificultades en la síntesis de las PW, la posibilidad de mantener una operación y control a distancia del proceso en continuo 24h al día, se presentó complejo. Debido a estas dificultades y durante la fase de operación en el escenario Upstream, se resolvió trabajar durante un turno diario de 8 horas, interrumpiendo la operación hasta el día siguiente, transcurrido ese tiempo.

Debido a los inconvenientes mencionados con anterioridad, la operación del prototipo únicamente se pudo llevar a cabo durante aproximadamente un mes, sin embargo, los resultados obtenidos han sido de gran utilidad para la confirmación de los buenos resultados obtenidos a nivel de laboratorio.

Para la operación en el escenario *Upstream*, se operó con un caudal de  $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$  a través de uno de los reactores, con un tiempo de residencia aproximado de 1 hora, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Los experimentos se realizaron durante 8 horas diarias, a lo largo de las cuales se analizó varias veces al día el TOC de entrada y salida de las aguas de tratamiento. Finalizadas las 8 horas, el reactor se mantuvo estanco hasta la puesta en marcha de la operación, normalmente al día siguiente. Para evitar errores en la medida del TOC en la puesta en marcha de cada experimentación, debido al confinamiento del agua en el interior una vez finalizada la experimentación diaria, cada inicio de nuevo experimento, se procedió a dejar transcurrir al menos 1,5 horas, un tiempo superior al tiempo de residencia, antes de tomar ninguna muestra para su análisis.

La siguiente figura, grafica los análisis realizados a las aguas de entrada y salida del proceso por el equipo analizador TOC 7010.

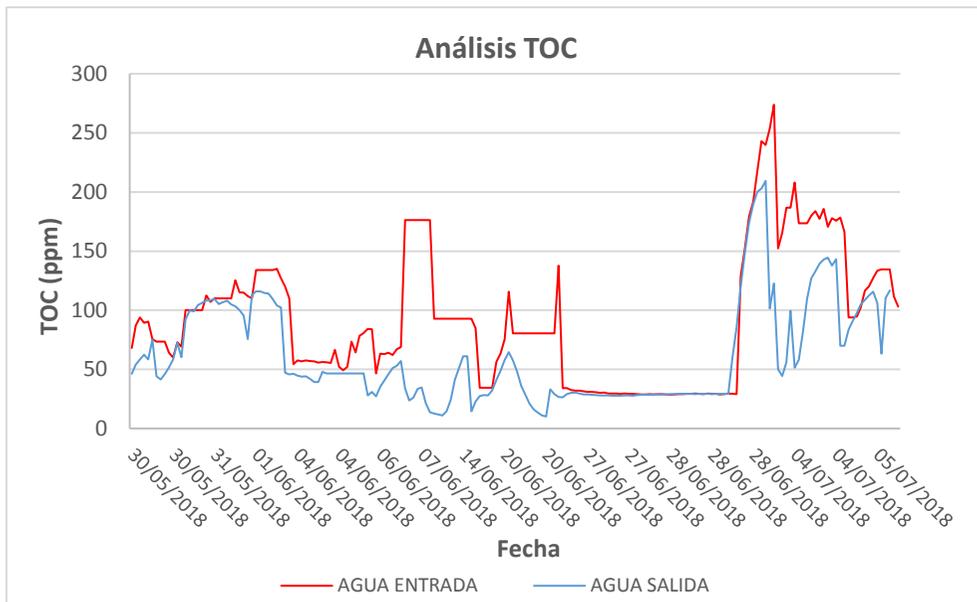


Figura 4. 29 Resultados obtenidos en la operación *Upstream*.

La figura 4.35, muestra los resultados obtenidos en los análisis de carbón orgánico total TOC, contenido en las aguas que llegan al proceso y las aguas

de salida ya tratadas. En este escenario, tal y como se ha comentado con anterioridad, el agua de entrada para ser tratada en el prototipo, se ha sintetizado con una matriz de agua salada y con varios compuestos químicos para dar representatividad a las aguas de rechazo obtenidas en el escenario *Upstream*. Además, tal y como se puede observar en los resultados obtenidos, el contenido TOC del agua de entrada tuvo una variación considerable a lo largo de los días, abarcando un amplio espectro del tratamiento de diferentes concentraciones iniciales, conociendo así la aplicabilidad de la tecnología en escenarios adicionales. Para simplificar el análisis de los datos obtenidos en operación, la siguiente figura muestra los resultados obtenidos en materia de reducción TOC, entre las aguas de entrada y las de salida, una vez tratadas.

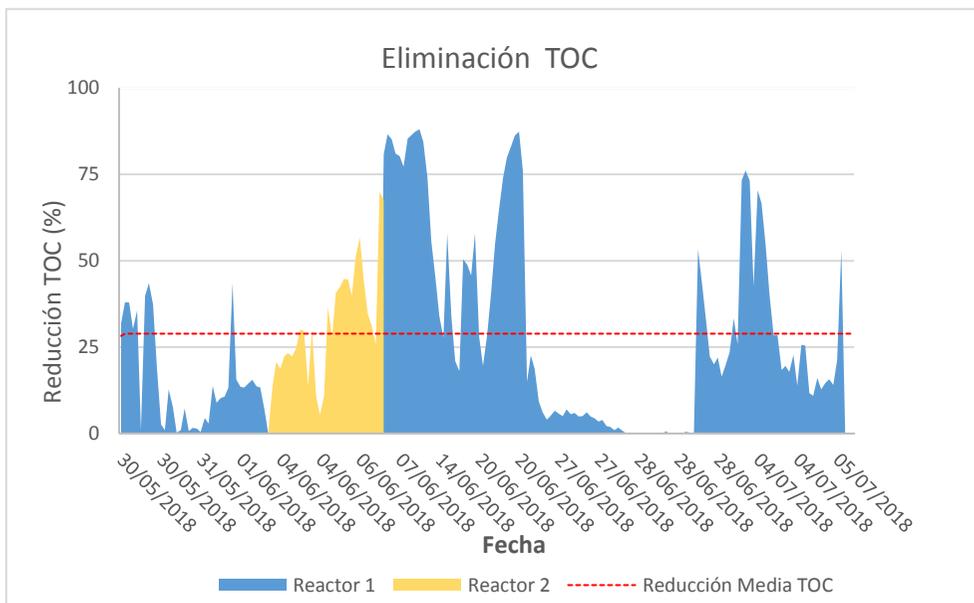


Figura 4. 30 Reducción TOC para el escenario *Upstream*

Se puede observar, como a lo largo del tiempo de experimentación en este escenario *Upstream*, la operación básicamente ha sido realizada por el reactor número 1, a excepción de nueve días en los que se operó con el reactor 2. El uso del reactor 2 únicamente fue para comprobar su correcto funcionamiento, así como el de toda la instrumentación asociada a este.

De los resultados obtenidos, se puede observar que han existido una serie de fluctuaciones en la reducción, obteniendo reducciones muy bajas en ciertos experimentos y algunas extremadamente altas (más del 80%) para otros.

Los problemas acontecidos durante la operación, entre ellos la continuidad de la operación de la planta, parecen haber influido de forma negativa en la regularidad de la conversión y por ende no se puede establecer una tónica general para la reducción a lo largo del periodo experimental. Sin embargo, tal y como se muestra en la gráfica y a lo largo de toda la operación sin ninguna regeneración de ninguno de los catalizadores, se ha obtenido que la reducción media resultante es cercana al 30%, un valor nada desdeñable, teniendo en cuenta que el catalizador utilizado aún dispone de recorrido, al no observar señal alguna de colmatación en los resultados obtenidos.

Cabe mencionar, que al contrario de la experimentación en *Upstream*, los resultados a nivel de laboratorio, experimentaron reducciones altas desde el inicio de la experimentación y esta se mantuvo hasta que la colmatación del catalizador se hizo efectiva, debido a que, en la etapa de regeneración, el único compuesto utilizado para la síntesis de la PW fue el Fenol. Además, es destacable que la experimentación a nivel de laboratorio, se realizó con una PW con alto contenido en materia orgánica, alrededor de 1000 ppm, en comparación con los 100 ppm tratados para el escenario *Upstream* como concentración media.

La siguiente figura, muestra la evolución de la reducción de la materia orgánica, la reducción media obtenida y las concentraciones en ppm de la PW de entrada al proceso.

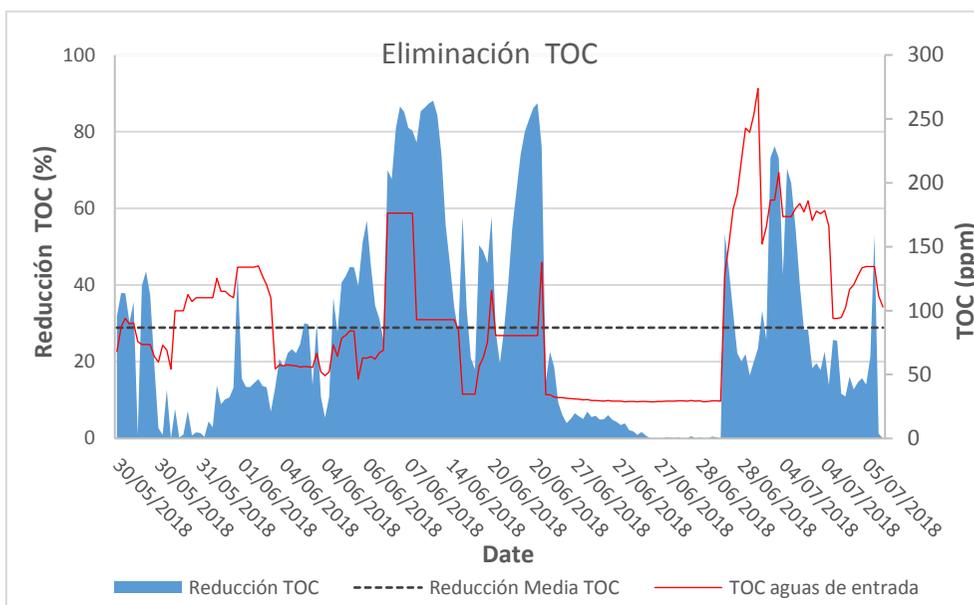


Figura 4. 31 Reducción de TOC y concentración de TOC de aguas de entrada para Upstream.

Se puede observar en la figura, como a mayores concentraciones iniciales de materia orgánica de la PW, se obtienen los mejores valores en la eliminación de materia orgánica. En consecuencia, las concentraciones iniciales de TOC bajas, como las de 20 ppm, revelan los peores resultados.

Es por tanto asumible, que esta diferencia en las concentraciones iniciales de la PW a tratar, además de la discontinuidad en los experimentos, influye de forma negativa tanto en la estabilidad adsorbente de la materia orgánica en el tiempo, como en la reducción de la materia orgánica.

De forma adicional y con el objetivo de confirmar los datos obtenidos mediante los análisis internos, algunas de las muestras obtenidas fueron llevadas analizar a un laboratorio externo. Los resultados obtenidos, son presentados en la siguiente gráfica.

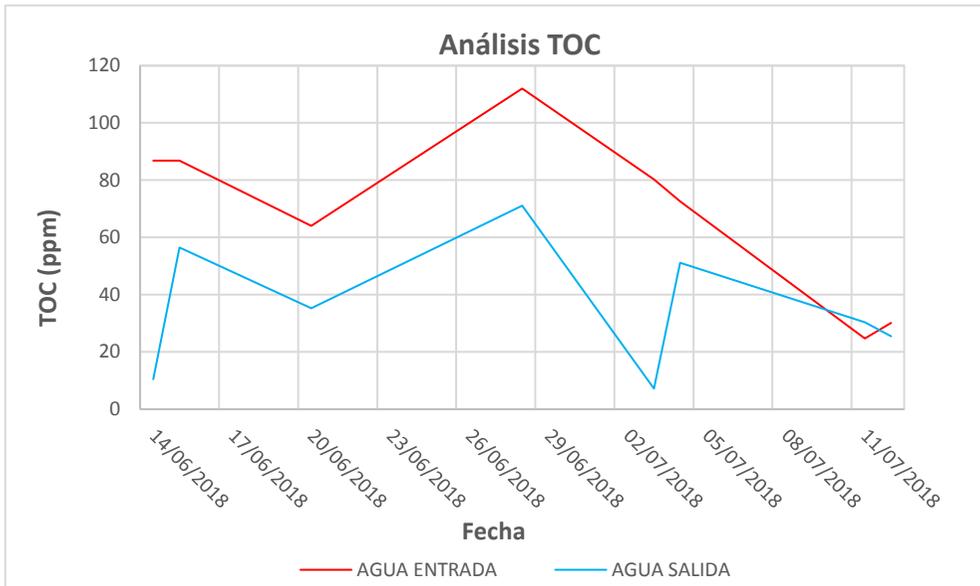


Figura 4. 32 Resultados análisis TOC en laboratorio externo.

Como se puede observar en la gráfica, la diferencia de concentraciones de TOC de entrada y salida, guarda cierta semejanza con los valores obtenidos a nivel interno. Para un análisis de datos más simplificado y visual y de la misma manera que se hizo con los resultados obtenidos a nivel interno mediante el analizador TOC, se grafican en la siguiente figura los % de reducción TOC obtenidos en las muestras analizadas.

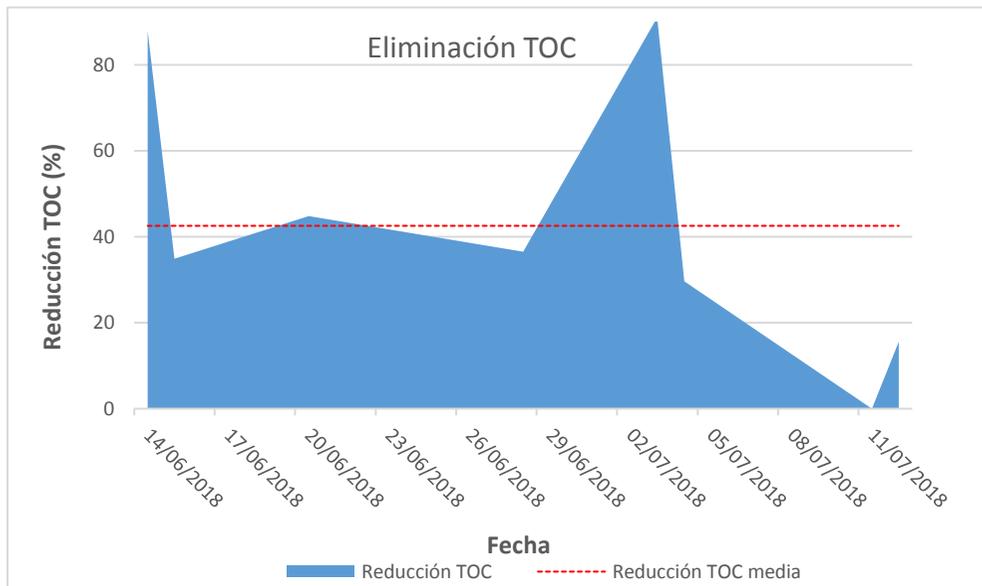


Figura 4. 33 Resultados análisis TOC en laboratorio externo.

La anterior gráfica, muestra los valores de reducción de TOC obtenidos para los análisis externos realizados a algunas de las muestras tomadas. Además, la figura muestra un valor medio del 40% en la reducción del TOC, un valor ciertamente representativo de la operación completa, ya que el valor medio a nivel interno fue de aproximadamente un 30%.

Con el objetivo de comprobar si tal y como se había demostrado a nivel de laboratorio en la fase de investigación, las especies con más afinidad por el catalizador continuaban siendo los compuestos orgánicos PAHs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos) y BTEX (Benceno, Tolueno, Etileno y Xileno) se realizaron una serie de análisis en el laboratorio externo, para estos grupos en una serie de muestras tomadas del proceso.

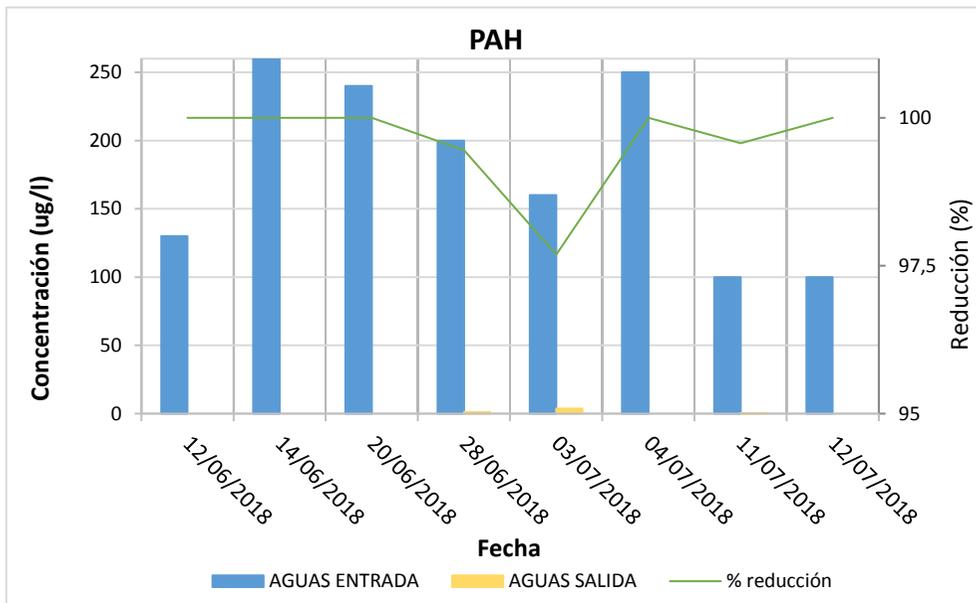


Figura 4. 34 Análisis de PAHS en laboratorio externo

Como se puede apreciar en la figura anterior, la afinidad del grupo PAHS con el catalizador utilizado es prácticamente total, en concreto la reducción media de PAHS es de un 99,58%, lo que representa que, excepto en alguna toma puntual, la reducción de los PAHS es completa, confirmando los resultados obtenidos en la fase de investigación.

El siguiente grupo analizado fueron los BTEX y los resultados obtenidos se representan en la siguiente figura.

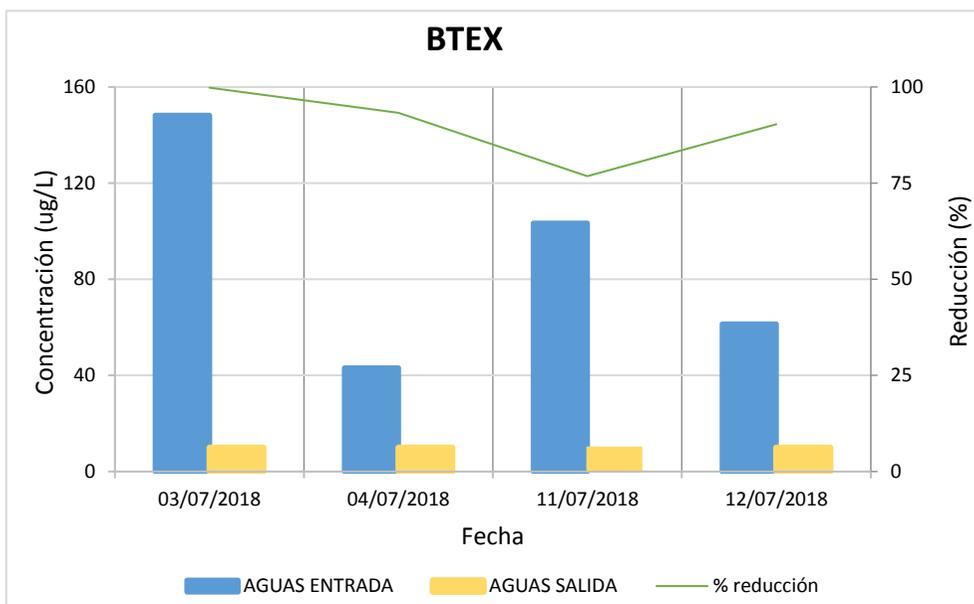


Figura 4. 35 Análisis de BTEX en laboratorio externo.

De forma prácticamente similar a los resultados obtenidos con el grupo de compuestos PAHS, se puede observar que el contenido en BTEX inicial ve claramente reducida su concentración a su paso por el reactor y a través de su adsorción en el catalizador. En concreto, el % de reducción media experimentados por este grupo es de aproximadamente un 89%, un valor prácticamente similar al de los compuestos PAHS, corroborando la gran afinidad de estos compuestos con el catalizador en los experimentos realizados en la fase de investigación.

## 4.3 DOWNSTREAM

### 4.3.1 Localización

Las pruebas realizadas para el escenario Downstream, *se han llevado a cabo* en un lugar representativo de las condiciones de refinación de petróleo. El sitio de demostración de este escenario, está ubicado en las instalaciones de la refinería Tmitas Izmit (Kocaeli / TURQUÍA), dónde el sistema modular **Integroil**, se ubicó en la zona destinada a la Unidad de Tratamiento de Aguas Residuales de la Planta, y ha estado operando con las mismas aguas residuales generadas por la refinería. Cabe señalar, que la Refinería Izmit es la mayor (11 millones de toneladas / año de capacidad de refinación de petróleo crudo) y la más compleja (complejidad de Nelson: 14,5) en Turquía.

El objetivo general de la demostración en el escenario *Downstream*, al igual que para el escenario *Upstream*, ha sido evaluar la eliminación de materia orgánica de las aguas residuales, para su reutilización en las actividades posteriores de la industria de petróleo y gas.

Después de la puesta en marcha, la solución INTEGROIL funcionó durante 5 meses en la "fase de demostración", donde se adquirieron datos experimentales del proceso de forma individual para cada módulo. Finalmente, en la "fase de validación", la solución integrada del conjunto modular se ha caracterizado por completo y el sistema se ha ejecutado desde el sistema de soporte de decisiones, durante un mes de operación continua y autónoma.

### 4.3.2 Caracterización del agua de refinería (RW)

La operación en el escenario *Downstream*, se ha realizado con las aguas residuales provenientes de la refinería, las cuales presentan una gran variabilidad en su composición. El hecho de la variabilidad ya era conocido de antemano, pues la fase de prueba para nuestro prototipo, abarcaba un periodo de mantenimiento de la refinería en el que muchos de los equipos

desecharían aguas contenidas a la planta de tratamiento de aguas residuales.

La siguiente tabla, incluye la caracterización de las aguas residuales de la refinería en el escenario *Downstream* y también la caracterización de las aguas obtenidas al comienzo del proyecto, entre diciembre de 2016 y marzo de 2017.

Tabla 4. 23 *Caracterización de las aguas en Downstream.*

	Turbidez	pH	Conduct.	TSS	TOC	DQO	DBO	N	Amonio	Nitratos	Fosfatos	Aceite & Grasas	PAH	TPH (C5-C10)	TPH (C10-C40)	VOC	BTEX	Total Bacteria
	NTU		microS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mgN/L	mgNH <sub>4</sub> /L	mgNO <sub>3</sub> /L	mgP/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<b>Caracterización en Operación</b>																		
<b>MEDIA</b>	103.5	8.3	2096	29	50.6	393.8	163.2	26.8	<b>29.6</b>	2.5	15.4	29.2	0.7	<b>16.7</b>	<b>8.9</b>	<b>12.5</b>	<b>6.8</b>	318.5
<b>MAXIMA</b>	312.0	10.1	<b>12630</b>	54	140.5	690.0	385.1	93.1	<b>102.3</b>	15.7	113.3	42.0	12.7	40.7	19.0	<b>84.2</b>	<b>43.9</b>	> 400
<b>MINIMA</b>	26.9	6.7	921	12	0.0	146.0	51.1	6.1	3.7	< 0.4	< 0.3	13.8	0.0	5.0	1.3	<b>2.1</b>	<b>0.1</b>	< 2
<b>Caracterización inicial</b>																		
<b>MEDIA</b>		8.5	1300	23.0	113.2	571.4	215.5		19.0	11.0	1.5	21.0		9.9	31.9	0.8	1.5	
<b>MAXIMA</b>		9.1	1700	33.0	246.1	637.0	246.0		35.6	18.7	1.5	26.8		18.1	55.9	2.1	4.3	
<b>MINIMA</b>		7.4	1100	15.0	20.4	444.5	171.3		4.6	< 0.1	1.5	16.8		1.8	8.0	0.0	0.4	

De la tabla anterior, se pueden extraer diferentes conclusiones entre las aguas en operación y la caracterización de las aguas iniciales.

- ✓ La conductividad promedio durante la operación, no es significativamente diferente de la inicial (2096 vs. 1300 microS / cm), aunque la variabilidad ha sido mucho mayor en la operación, oscilando entre 921 y 12630 microS / cm.
- ✓ El contenido de materia orgánica en términos de DQO y DBO no ha cambiado significativamente y la variabilidad sigue siendo elevada en ambos casos. Los valores de DQO en operación, oscilan entre 146 a 690 mg / L (promedio de 394 mg / L) y los valores de DBO de 51 a 385 mg / L (promedio de 163 mg / L) en el período de operación.
- ✓ Las concentraciones de TSS se consideran bajas para la alta turbidez medida, esto se atribuye a las dificultades para medir este parámetro cuando hay presencia de aceite y grasas en el agua.
- ✓ En relación al contenido de amoníaco, se han obtenido unos niveles más altos durante la operación y además la variabilidad ha sido bastante importante. La concentración de amoníaco varía de 4 a 102 mg / L (promedio de 30 mg / L) en los análisis realizados en operación.
- ✓ La concentración total de hidrocarburos de petróleo (TPH) difiere significativamente de la medición realizada inicialmente.
- ✓ Las concentraciones de hidrocarburos de cadena baja (C5-C10) han sido mayores durante el período de operación, oscilando entre 5 y 41 mg / L (promedio de 17 mg / L). Por el contrario, las concentraciones de hidrocarburos de cadena larga (C10-C40) han sido más bajas, con un rango de 1.3 a 19 mg / L (promedio de 9 mg / L).

- ✓ El contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) ha sido significativamente mayor en el período de operación en comparación con los valores medidos inicialmente: rango de 2 a 84 mg / L (promedio 12.5 mg / L) versus rango de 0 a 2.1 mg / L (promedio 0.8 mg / L) en el inicio.
- ✓ Finalmente, la cantidad de compuestos BTEX también ha sido mayor durante el período de operación: rango de 0.1 a 44 mg / L (promedio 6.8 mg / L) versus rango 0.4 a 4.3 mg / L (promedio 1.5 mg / L) en inicio.

### 4.3.3 Objetivos

De la misma forma que en el escenario Upstream, el principal objetivo fue la demostración expresa de la capacidad del prototipo para reducir el contenido en materia orgánica de las aguas residuales de la refinería. Además de este objetivo, se prestará especial atención a algunos estudios secundarios, que mucho tienen que ver con el desarrollo de la tecnología como es la caracterización del catalizador en términos de estabilidad, robustez, desactivación, etc... Diferentes problemas en el anterior escenario impidieron realizar estos estudios secundarios, sin embargo, la operación durante un largo periodo de tiempo en este escenario ha dado la posibilidad de llevar a cabo los objetivos definidos.

### 4.3.4 Resultados

La planificación del estudio de la operación del prototipo para este escenario, marcaba una operativa de seis meses de pruebas en la localización de Izmit. Una planificación cumplida íntegramente, a excepción de algún período corto de tiempo originado por algún evento fortuito.

### ❖ Fuga en el reactor

El 5 de mayo de 2019, hubo una fuga de agua en el reactor 1 durante la fase de regeneración. Esta fuga, afectó severamente a la capacidad del sistema de alcanzar la presión de regeneración, imposibilitando completar esta fase de regeneración. Dado que el problema aconteció en la fase final de las pruebas, se decidió la parada de este reactor para estos estudios.

### ❖ Rotura en el conducto de salida de reactores

El segundo evento fortuito ocurrió el 30 de mayo 2019, debido a una rotura en la tubería de salida de los reactores. Este evento, impidió operar en modo continuo y marcó el final de las pruebas en el escenario Downstream, debido a las dificultades por conseguir permisos para realizar reparaciones en el emplazamiento dónde estaba situado el prototipo.

La siguiente figura, grafica los análisis realizados a las aguas de entrada y salida del proceso por el equipo analizador TOC 7010 en el escenario Downstream.

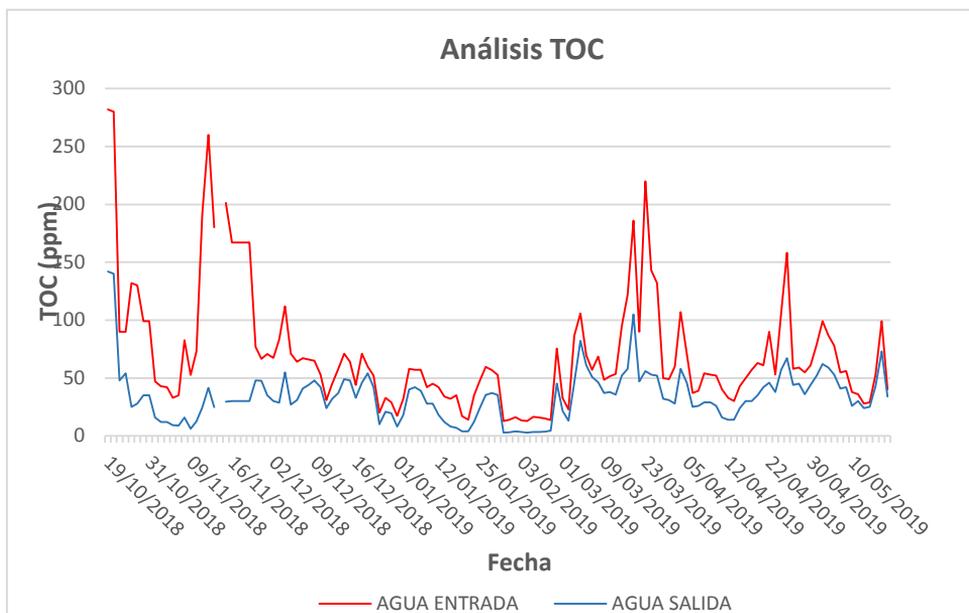


Figura 4. 36 Resultados obtenidos en la operación Downstream. ppm

De la misma forma que sucedió en la operación Upstream, para este escenario se han obtenido valores con mucha variabilidad en la concentración de materia orgánica de las aguas de entrada, obteniendo muestras puntuales del agua de entrada con un valor de TOC de más de 250 ppm en comparativa con algunas con una concentración de TOC equivalente a valores cercanos a los 15 ppm de TOC.

También, de igual forma que sucedía en el escenario Upstream, es posible observar que los altos valores de concentración de TOC en la entrada, repercuten de forma directamente proporcional en la reducción de TOC por parte del proceso.

Para entender mejor los resultados obtenidos, se graficarán en la siguiente figura los valores de reducción de TOC en %.

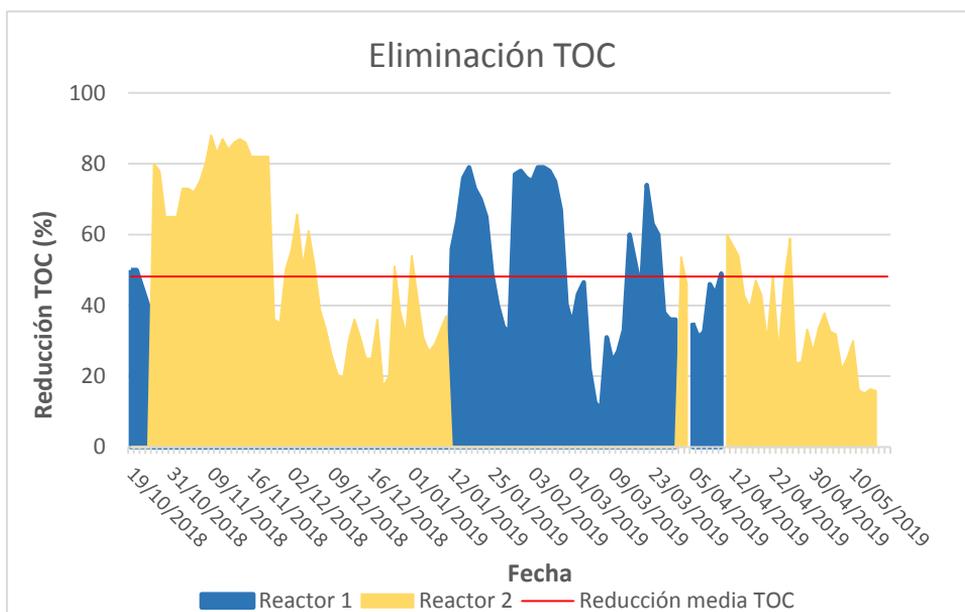


Figura 4. 37 Resultados obtenidos en la operación Downstream. %

El período de pruebas tuvo su inicio a principios del mes de octubre, sin embargo y debido a varias paradas efectuadas relacionadas con la puesta en marcha para este escenario, la operación del prototipo no tuvo continuidad durante los primeros días del mes. Los datos recopilados a partir del día 19 de octubre, muestran como la operación iniciada con el Reactor 1 obtuvo unas reducciones de TOC de hasta el 40%, sin embargo, transcurrido un día la conversión se redujo drásticamente y ante la incertidumbre de si el catalizador podría estar colmatado por no haber sido regenerado nunca y haber operado durante cerca de un mes en el escenario *Upstream*, se decidió realizar la regeneración de este catalizador.

Durante estos primeros días de operación con el reactor 1, el reactor 2 se regeneró para reactivar el catalizador por primera vez, aun cuando el catalizador no necesitaba una regeneración, puesto que únicamente había sido utilizado algunos días durante su operación en el escenario *Upstream*. Finalizada la regeneración del reactor 2, se dio paso a la operación con el mismo y se obtuvieron resultados que muestran un

aumento sustancial en la eliminación de TOC, alcanzando valores alrededor del 70-80%, en comparación con los resultados obtenidos en el escenario Upstream con el mismo reactor o con el reactor 1.

Durante el mes de noviembre, el prototipo funcionó de manera bastante continua y el sistema solo se detuvo algunos días cuando no recibió agua de alimentación (período del 20 al 28 de noviembre) debido a problemas con las unidades de tratamiento anteriores a nuestro prototipo. Después de estos días, el sistema fue reiniciado y los resultados obtenidos, muestran una disminución en el % de eliminación de TOC. Esta disminución podría estar relacionada con la inestabilidad del sistema causada por las diferentes paradas de la planta y a la baja carga orgánica de la muestra inicial. Sin embargo, los resultados de los días siguientes muestran que existe una variación en la eliminación del contenido TOC, dependiendo del día, que podría explicarse por varias razones:

- ❖ La variación de la concentración del contenido de materia orgánica (TOC) en la entrada del proceso.
- ❖ La variación de la composición de la materia orgánica, pudiendo haber cambiado la composición de los compuestos más afines.

La siguiente figura, muestra la evolución de la reducción de la materia orgánica y las concentraciones en ppm de la PW de las aguas de entrada al proceso.

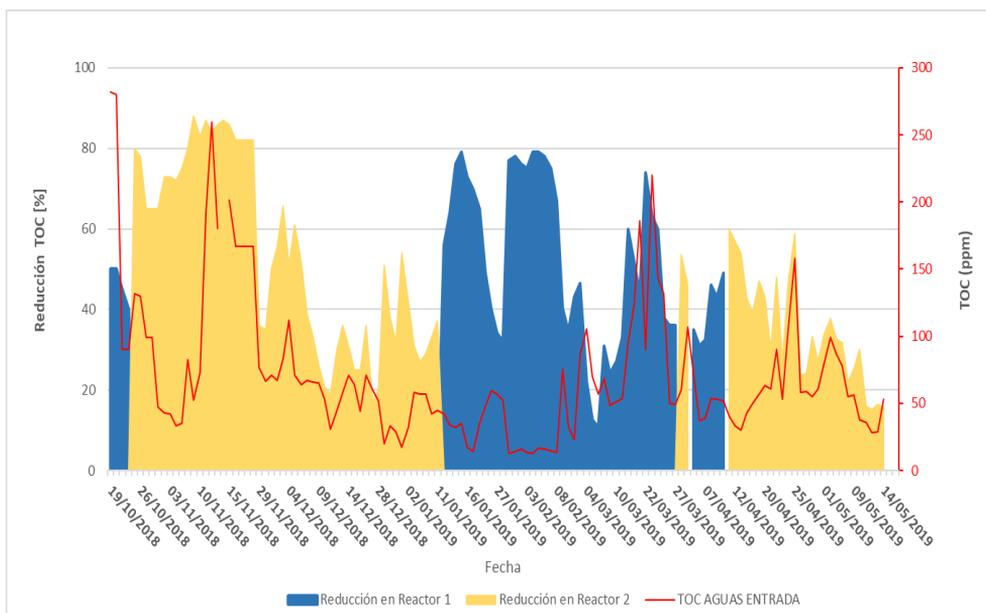


Figura 4. 38 Reducción de TOC y concentración de TOC de aguas de entrada para DOWNSTREAM.

Como tónica general, es apreciable en la figura que, a mayores concentraciones iniciales de materia orgánica de la PW, se obtienen los mejores valores en la eliminación de materia orgánica, sin embargo, a lo largo de la experimentación en el escenario DOWNSTREAM, no siempre es aceptable aplicar esta afirmación.

A principios de enero, se puede observar que la reducción de materia orgánica disminuía con el tiempo debido muy probablemente debido al progresivo agotamiento del catalizador, aunque el colmatado no se realizó de forma completa, ya que el tanto por ciento de reducción se mantenía en valores cercanos al 30% y nunca alcanzó el valor de cero. Sin embargo, teniendo en cuenta que las conversiones no eran excesivamente altas, se decidió cambiar el reactor en funcionamiento para observar si trabajar con el reactor 1 aumentaba el tanto por ciento de reducción.

El cambio de reactor, aportó efectividad a la eliminación, aumentando la reducción de la materia orgánica a valores cercanos al

80%, no obstante, durante el mes de febrero, el sistema no pudo funcionar de manera continua, ya que el sistema permaneció en paro durante algunos días cuando no recibió agua de alimentación (período del 9 al 22 de febrero). Transcurrida esta parada temporal, el sistema fue puesto en marcha manteniendo el reactor 1 operativo en la etapa de adsorción, pudiéndose observar una reducción alta en el rendimiento de la reducción de la carga orgánica en las aguas de salida, por lo que se presume, que las paradas sin regeneración, provocan inestabilidad en el sistema, haciendo disminuir la capacidad de adsorción.

Es destacable que durante el mes de marzo y coincidiendo con un incremento de la carga orgánica en el agua de entrada, la reducción de la materia orgánica con el reactor vuelve a aumentar hasta valores cercanos al 80% nuevamente. Sin embargo, a finales de mes y coincidiendo con una nueva disminución de la concentración de materia orgánica en las aguas de entrada, y la operación en continuo del reactor durante más de dos meses, el sistema vuelve a reducir su capacidad para reducir TOC, alcanzando valores cercanos al 30%.

Sin duda, son estas bajas conversiones promedio, las que afectan negativamente al promedio general de reducción de TOC, aunque proporciona información valiosa para comprender el comportamiento y robustez del catalizador en el tratamiento de aguas residuales reales. Finalmente, y tras casi tres meses de operación, se decide realizar una nueva regeneración del reactor 1.

Durante la etapa de regeneración del reactor número 1, se operó con el reactor 2, obteniendo conversiones que rondan el 50% de reducción del contenido en TOC.

Con el objetivo de observar el comportamiento del reactor 1 después de esta nueva regeneración, este fue de nuevo puesto en funcionamiento, aprovechando esta situación para realizar una nueva regeneración del reactor 2. Los resultados obtenidos, de la

regeneración oscilan entre el 30% y 50% de reducción de TOC, un valor relativamente bajo para lo que cabría esperar después de una regeneración. Esto puede deberse a diferentes factores, como son:

- ❖ La variación de la concentración del contenido de materia orgánica (TOC) en la entrada del proceso. Se puede observar como los valores de TOC decrecen de manera considerable a la puesta en marcha del reactor 1.
- ❖ La variación de la composición de la materia orgánica, pudiendo haber aumentado el contenido de compuestos recalcitrantes.
- ❖ Fin de la vida útil del catalizador. Aunque es poco probable, no hay que desestimar esta opción, ya que catalizador poco a poco irá perdiendo sus capacidades de adsorción.

Con motivo de las bajas reducciones de TOC experimentadas, se decidió poner en marcha el reactor 2, hasta el final de la fase de pruebas en el escenario Downstream.

Los valores de conversión obtenidos inmediatamente después de la regeneración estuvieron cerca del 55-60%, disminuyendo este valor progresivamente durante la operación hasta valores alrededor del 16%, lo que da cierta validez a la hipótesis de que la concentración del contenido de TOC de las aguas de entrada, ciertamente son determinantes en la capacidad de adsorción del catalizador. Además, cabe destacar que durante esta última operación del reactor 2, se produjo una incompleta regeneración del reactor 1 debido a una fuga encontrada en el reactor, que impidió el aumento de presión y por lo tanto completar esta etapa con éxito. El descubrimiento de este problema, apunta que la baja reducción de TOC durante la última etapa de adsorción con el reactor 1, tenga que ver con, además de a las opciones comentadas con anterioridad, a una incompleta regeneración,

que impidió que el catalizador quedase completamente libre de materia orgánica.

A lo largo de la operación *Downstream*, se han realizado análisis de diferentes compuestos para observar las especies con más afinidad por el catalizador. Las siguientes figuras muestran los resultados obtenidos para los diferentes días en los que se ha realizado la toma de muestra y el posterior análisis en el laboratorio.

Los primeros compuestos analizados fueron los hidrocarburos totales de petróleo de cadena corta denominados (C5-C10). El resultado de los cuales se muestra en la siguiente figura.

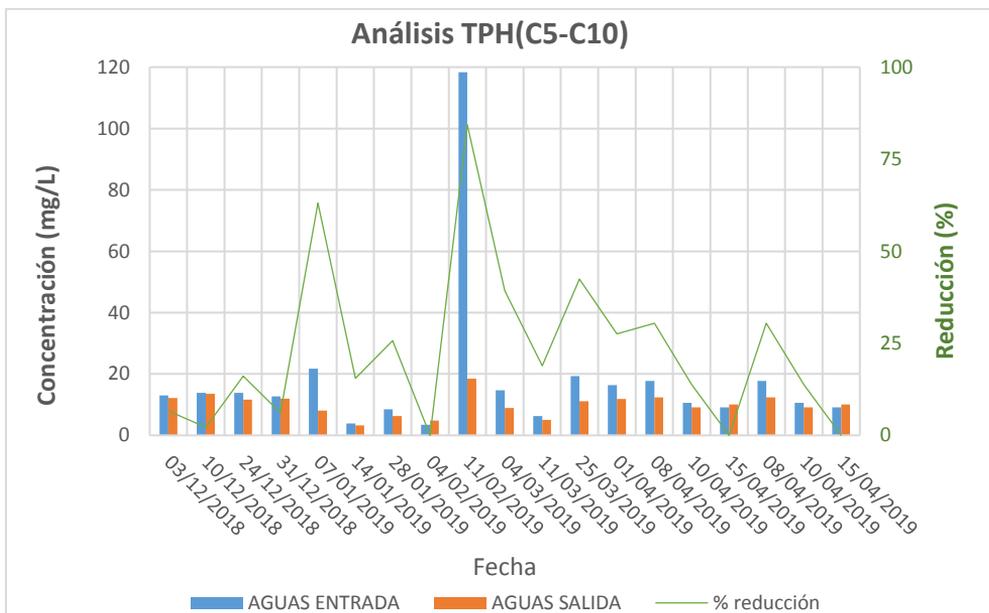


Figura 4. 39 Análisis de TPC (C5-C10) durante la operación en Downstream.

La toma de muestras efectuada a lo largo del Downstream y analizada en un laboratorio externo, indica que la reducción de los compuestos TPH (C5-C10) se realizó de forma moderada, de esta forma el valor medio obtenido en términos de % de reducción de estos compuestos, fue de un 23% aproximadamente.

El segundo grupo de compuestos analizados fueron los compuestos TPH(C10-C40), pudiendo observar en la siguiente figura el resultado de los mismos.

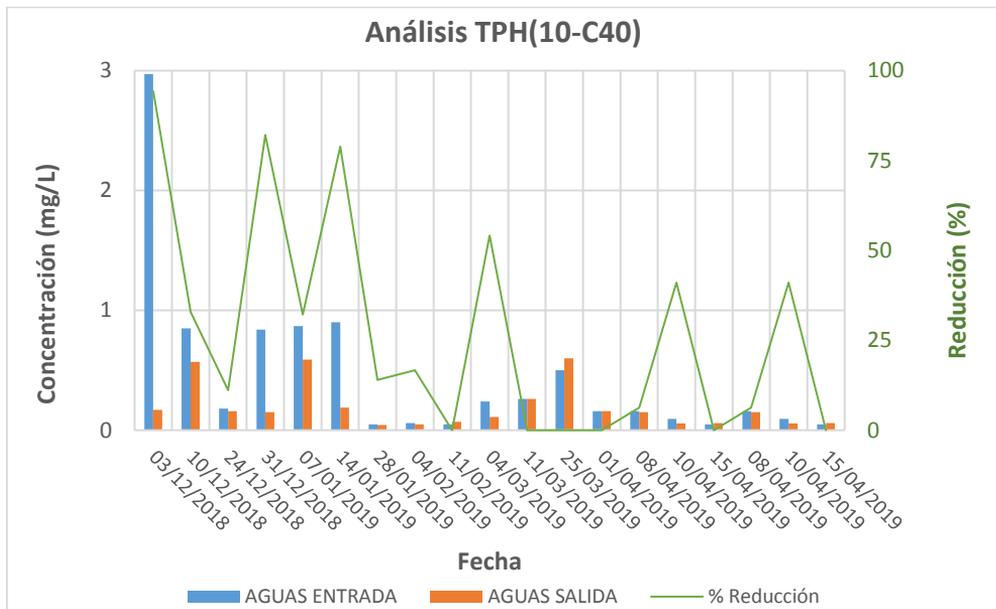


Figura 4. 40 Análisis de TPC (C10-C40) durante la operación en Downstream.

Tal y como se puede observar, la concentración de estos compuestos presenta cierta variabilidad a la vez que ofrece unas concentraciones bajas. La reducción media obtenida para estos análisis corresponde a un 27%, un valor por encima del valor obtenido para los compuestos de cadena corta.

Otro grupo de compuestos analizados fueron los compuestos orgánicos volátiles.

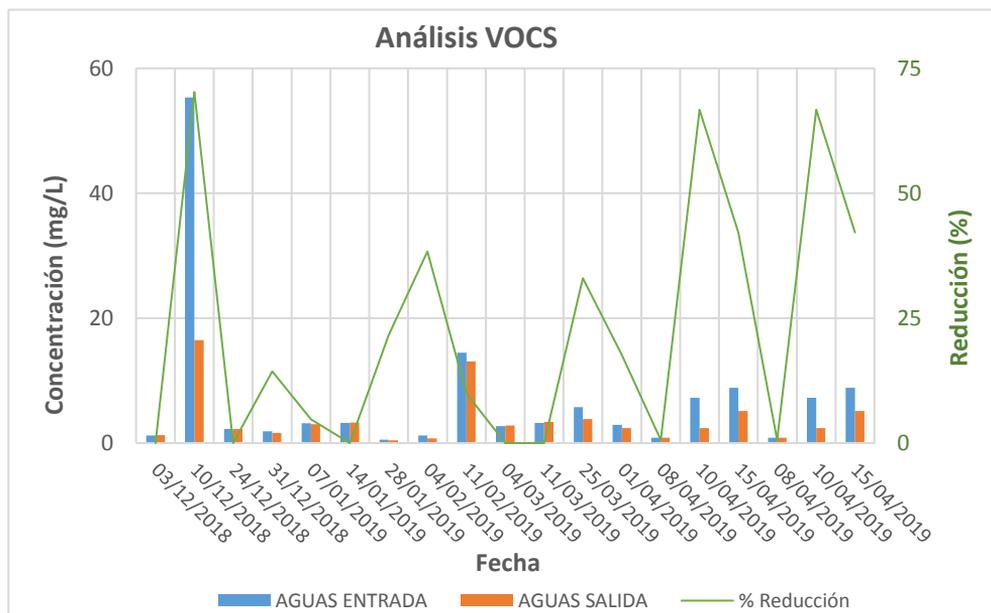


Figura 4. 41 Análisis de VOCS durante la operación en Downstream.

Los resultados obtenidos muestran unos valores variables de la reducción de los compuestos orgánicos volátiles, obteniendo como reducción media del 23% un valor similar a los obtenidos en la reducción de los compuestos TPH analizados.

Finalmente, y de la misma forma que para el escenario Upstream, también se analizó la reducción de compuestos BTEX y PAH, obteniendo los valores presentados en las siguientes figuras.

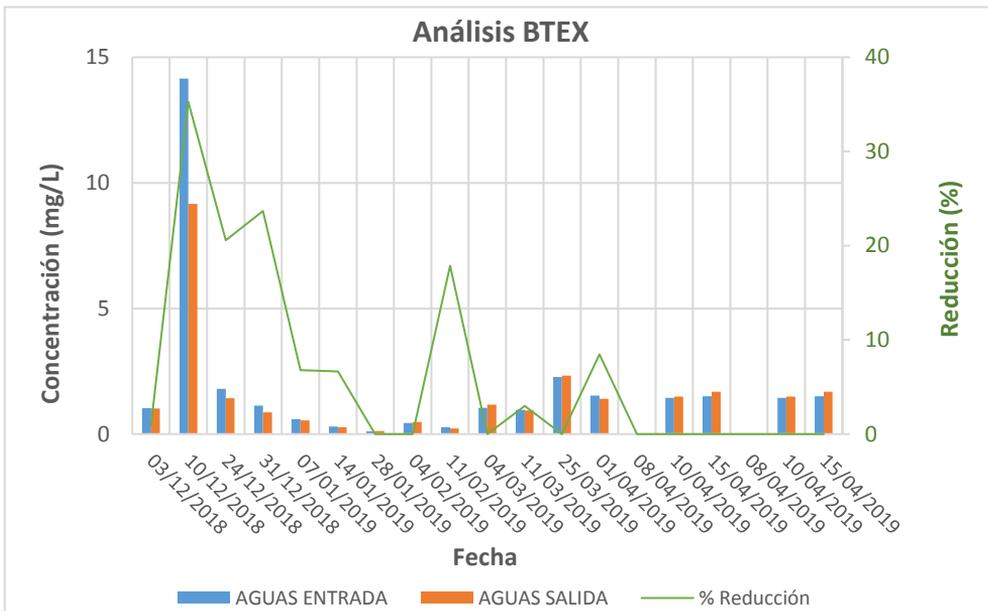


Figura 4. 42 Análisis BTEX durante la operación en Downstream.

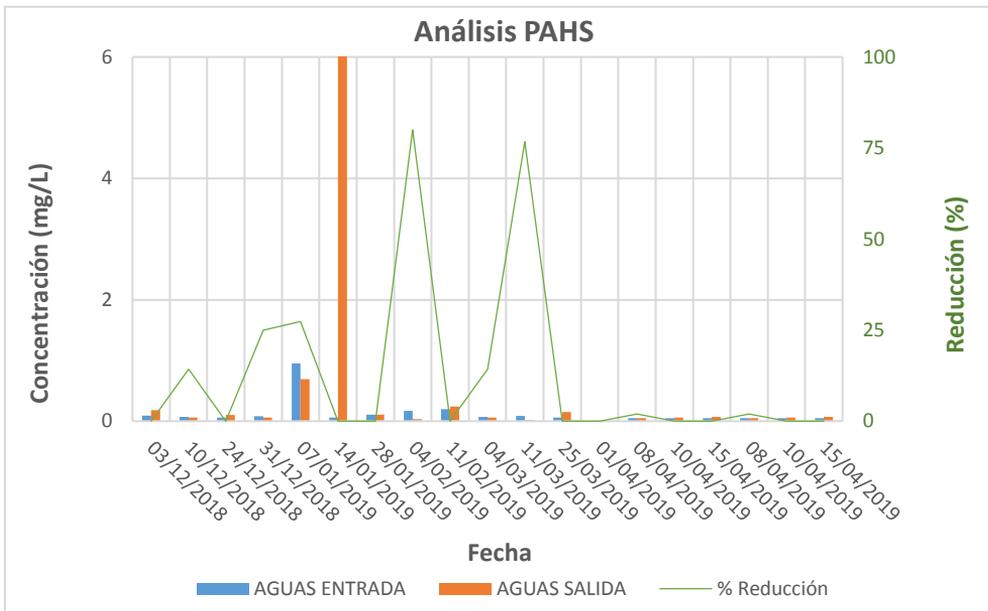


Figura 4. 43 Análisis de PAHS durante la operación en Downstream.

Para el análisis de BTEX y PAHS, se han obtenidos valores de reducción de estos muy variables, obteniéndose unas reducciones medias de 14% para los compuestos BTEX y de un 13% para los PAHS,

unos valores realmente bajos, que podrían justificarse debido a los errores que podrían haberse cometido a la hora de coger muestras, debido a que el servicio de recogida de muestras se realizó por una empresa externa y el control de éstas no pudo realizarse de forma rigurosa.

# CONCLUSIONES



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDEN  
DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

## 5 CONCLUSIONES

En este capítulo, se pretende argumentar o disertar mediante las premisas y el desarrollo del pensamiento, argumentando la validez o no de los objetivos planteados en la fase inicial.

Los capítulos primero y segundo, han permitido tener una visión general sobre la problemática mundial del agua, así como el caso concreto del problema en la industria del petróleo y el gas. Se ha hecho especial énfasis en la contaminación de las aguas por materia orgánica y además se ha establecido una clasificación de los tratamientos de la materia orgánica.

El capítulo tercero, dedicado a la parte de investigación de la tesis, ha revelado los siguientes aspectos importantes:

- ✓ De las pruebas realizadas para la elección del mejor carbón activo para ser utilizado como soporte en la síntesis del catalizador, el catalizador NRS Carbon Ga consiguió la mayor tasa de reducción de la materia orgánica presente en las aguas propuestas. A pesar de ello, este carbón activo ha sido desestimado para formar parte del soporte del catalizador debido al aspecto en polvo bajo el que se comercializa, el cual generaría complicaciones en el diseño del proceso, además de aumentar los costes.
- ✓ El carbón Norit 830W, presenta la segunda mayor tasa de adsorción de materia orgánica para las aguas residuales propuestas, lo que, sumado a su morfología en pellet para su comercialización, hacen del Norit 830W el candidato idóneo para ser elegido como soporte del catalizador a sintetizar para el proceso propuesto.

- ✓ Los estudios de capacidad de adsorción del carbón Norit GAC 830W, han revelado que la capacidad de adsorción máxima (X/M) es de 45 mg TOC/ g de carbón, valor obtenido para la prueba con una carga de carbón de 0,0525g.
- ✓ De los experimentos realizados para conocer cuál es el tiempo de equilibrio en las adsorciones, se puede concluir que el equilibrio se alcanza aproximadamente al cabo de una hora. Este tiempo de equilibrio, se puede extrapolar al diseño del prototipo a construir, de tal forma que se puede afirmar que el tiempo de residencia será de aproximadamente una hora.
- ✓ Se ha podido observar, que la matriz de las aguas sensibles de ser tratadas, tiene una gran influencia en como los compuestos orgánicos ácidos son adsorbidos en el carbón activo. Las aguas formadas por una matriz de agua salada, presentan una disminución de la capacidad de adsorción de los compuestos ácidos presentes en las aguas. Mientras Norit 830W presenta unas adsorciones cercanas al 80 y 100% de los compuestos ácidos cuando la matriz es agua MiliQ, la capacidad se reduce hasta un valor de 20 o 40% de reducción, para el caso de una matriz de agua salada. Se concluye que, entre otros, el bajo rendimiento de adsorción puede ser debido a la presencia de iones en la matriz, que compiten por la interacción con los grupos funcionales del carbón con los compuestos ácidos
- ✓ En el caso del estudio de la vida útil del catalizador, los resultados revelan que la capacidad de adsorción(X/M) es mucho mayor cuando el único compuesto utilizado para sintetizar agua a ser tratada es el fenol, obteniendo un valor de hasta 230mg/g.
- ✓ De las pruebas de estudio de vida del catalizador se puede concluir que el catalizador puede al menos realizar 5 ciclos de

adsorción manteniendo el % de TOC adsorbido por gramo de catalizador por encima del 2%.

- ✓ Los experimentos realizados en materia de regeneración, revelan que existen métodos más eficaces, cómo es la aplicación de microondas o el ozono frente al propuesto para el proceso (CWAO). No obstante, la baja diferencia existente entre las efectividades de las técnicas, sumado a la diferencia de costes existentes entre el uso de unas técnicas u otras y la alta dificultad de implementación de las técnicas de ozonización y microondas a nivel industrial, hacen que la técnica CWAO sea la técnica idónea para ser usada en nuestro proceso.

El capítulo cuarto, centrado en alcanzar los objetivos relacionados con el campo de desarrollo del producto, revela los siguientes aspectos:

- ✓ El diseño de equipos y tuberías se ha realizado en función de las condiciones de proceso y de la composición del fluido a tratar. Pese a que el material más adecuado para la realización del prototipo es el Super Dúplex. Dadas las características del proyecto y en base a que este será un proyecto experimental de investigación acotado a un corto periodo de tiempo, se considera adecuado declinar la elección del material dúplex o Super dúplex en favor del acero austenítico AISI 316L, porque a pesar de su alta resistencia y su alto uso en la industria marítima, la duración del proyecto no justifica el uso de este material y el alto coste que se generaría. Además, el acero AISI 316L, confiere una alta resistencia a los ambientes marinos.
- ✓ Se concluye que las juntas del proceso, serán de FKM conocido comercialmente como Viton o por NBR y los sellos serán de CSi o CSi-FKM.

- ✓ En referencia a la clasificación de atmósferas explosivas ATEX, el prototipo quedará enmarcado en la zona de clasificación 2 y la clasificación de equipos que deberán formar parte de este prototipo, deberán pertenecer al Grupo II y categoría 3.
- ✓ El sistema de control implementado en el proceso, permite al operario trabajar a distancia sin necesidad de presencia física y a su vez, permite a la planta trabajar de forma autónoma una vez definidos los parámetros y set points de proceso.
- ✓ Los experimentos realizados en el escenario Upstream, presentaron diferentes problemas de suministro de agua continuo y dificultades en la síntesis de las PW, lo que motivo que los experimentos se realizasen únicamente durante 8h al día en lugar de las 24 h planificadas.
- ✓ La operación en Upstream, ha sido realizada básicamente con el reactor 1, el reactor 2 únicamente entro en funcionamiento 9 días para comprobar que el funcionamiento era correcto.
- ✓ Los resultados obtenidos para el escenario Upstream, hubo disparidad de los resultados en materia de reducción de TOC. Altas concentraciones de TOC en la Produced Water inicial, revelan los mejores resultados obtenidos y en consecuencia las bajas concentraciones iniciales, ofrecen los peores resultados.
- ✓ La reducción media de TOC, obtenida para el escenario Upstream ha sido de un 30%.
- ✓ Los resultados obtenidos en un laboratorio externo, para algunas muestras recogidas a lo largo del proceso de operación de este escenario, revelan una reducción media del TOC de un 40%, un valor cercano al obtenido a nivel interno e igual al 30%.

- ✓ La planificación del estudio de la operación del prototipo para el escenario Downstream, marcaba una operativa de seis meses de pruebas en la localización de Izmit. La planificación ha sido cumplida íntegramente, a excepción de algún período corto de tiempo originado por algún evento fortuito.
- ✓ Los resultados obtenidos para la reducción de TOC en el escenario Downstream, revelan que de forma general y similar a lo que ocurría en el sector Upstream, altas concentraciones de TOC en la Reverse Water inicial implica obtener los mejores resultados, mientras que las bajas concentraciones, ofrecen los peores.
- ✓ Durante la fase de demostración se han realizado, de forma exitosa, diferentes regeneraciones del catalizador confinado en ambos reactores, confirmando la viabilidad del proceso propuesto en dos etapas para el tratamiento de la materia orgánica.
- ✓ La reducción media de TOC para este escenario es de aproximadamente el 50%, un valor superior al obtenido para el escenario Upstream (30%) y de igual forma, superior al obtenido en la fase de investigación para la operación en continuo, donde el valor medio de reducción de materia orgánica fue de aproximadamente un 23%

- [1] E. L. P. Europeo, E. L. Consejo, D. E. L. A. Uni, and P. Europeo, “Directiva de baja tensión 2006/95 / CE,” vol. 2006, no. 9, pp. 10–19, 2006.
- [2] E. L. P. Europeo, E. L. Consejo, D. E. L. A. Uni, P. Europeo, and D. Oficial, “Directiva 2004/108 / CE,” vol. 2003, pp. 24–37, 2004.
- [3] E. L. P. Europeo, E. L. Consejo, D. E. L. A. Uni, P. Europeo, and D. Oficial, “ATEX 2014/34 / UE,” vol. 2014, pp. 309–356, 2014.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DISEÑO DE UN SISTEMA DE DOS ETAPAS PARA EL TRATAMIENTO Y REVALORIZACIÓN IN SITU DE EFLUENTES PROCEDEN  
DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO Y GAS

Abel Toscano Soto

*<< Todo principio tiene su final y todo final tiene su  
principio... >>*