

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Manual de operaciones del laboratorio de síntesis
catalítica del grupo de bioenergía de la Universidad
de Sevilla

Autor: Germán Moreno Otero

Tutor: Fernando Vidal Barrero

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Manual de operaciones del laboratorio de síntesis catalítica del grupo de bioenergía de la Universidad de Sevilla

Autor:

Germán Moreno Otero

Tutores:

Fernando Vidal Barrero

Catedrático de Universidad

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2023

Trabajo Fin de Grado: Manual de operaciones del laboratorio de síntesis catalítica del grupo de bioenergía de la Universidad de Sevilla

Autor: Germán Moreno Otero

Tutores: Fernando Vidal Barrero

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

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2023

El Secretario del Tribunal

A mi familia

Resumen

En el presente trabajo se resumen todos los pasos a seguir para el desarrollo de experimentos en una planta destinada a la síntesis catalítica.

En primer lugar, se han descrito diferentes proyectos en los que ha participado el grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla con la finalidad de estudiar la producción de butanol a partir de etanol y de hidrocarburos a partir de gas de vertedero entre otros procesos.

Después, se describen las partes que tiene una planta de síntesis catalítica. Se presenta un esquema de la instalación a escala laboratorio, así como la descripción y funcionamiento de cada uno de los equipos que la forman.

A continuación, y con la finalidad de facilitar la correcta operación de la planta, se detalla el funcionamiento del sistema SCADA, sistema para la adquisición de datos y supervisión de variables, y de los procesos de cromatografía, centrandó la explicación en la cromatografía de gases, proceso utilizado en el análisis de los productos generados del proceso estudiado. Con el objeto de explicar la metodología de cálculo de la conversión y la selectividad obtenida en el proceso se describen las ecuaciones utilizadas para ello.

Posteriormente, se presenta a modo de manual de operación los pasos a seguir para la puesta en marcha y parada de la planta a escala laboratorio.

Finalmente, se recoge un resumen de los problemas más comunes durante la operación de la planta con el fin de orientar y ayudar al operador en su resolución.

Abstract

In this work, the steps for developing experiments in a catalytic synthesis lab-scale plant is summarized.

Firstly, it has been described some projects which The Bioenergy Group of University of Sevilla has participated in order to describe the production of butanol from ethanol and hydrocarbons from landfill gas.

After that, it has been described all the parts of a catalytic synthesis lab-scale plant. An installation drawing, the description of the plant and its operating process has been described.

Then, in order to facilitate the correct way for operating, it has been detailed the SCADA system and the chromatography process. Especially, the gas chromatography to analyze the products obtained has been explained.

After that, it has been presented an operation manual with the steps for the commissioning and the plant shut down. The equations in order to explain the methodology to calculate the conversion and selectivity has been showed.

Finally, a summarize of operating common problems to facilitate the resolution of them and to help the operator has been described.

Resumen	i
Abstract	i
Índice	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	i
Índice de Figuras	i
1 Introducción	1
2 Objetivos	5
3 Materiales y métodos.....	7
3.1 Descripción de la instalación.....	7
3.1.1 Sistema de control SCADA	14
3.1.2 Cromatógrafo de gases	17
3.2 Materiales y métodos.....	22
3.2.1 Preparación del catalizador	22
3.2.2 Carga del reactor	23
3.2.3 Puesta en marcha	25
3.2.4 Reducción del catalizador	29
3.2.5 Gestión de los gases	29
3.2.6 Preparación del cromatógrafo.....	30
3.2.7 Arranque de la planta.....	31
3.2.8 Comprobación de buen funcionamiento.....	32
3.2.9 Recogida de condensados.....	32
3.2.10 Análisis manual	33
3.2.11 Corrección de cromatogramas	35
3.2.12 Procesamiento de los datos.....	37
3.2.13 Calcinación del catalizador.....	40
3.2.14 Protocolo de parada	40
3.3 Cálculos para la obtención de conversión y selectividad	42
4 Problemas comunes	47
4.1 Pérdida del perfil de temperatura	47
4.2 Condensaciones en la línea	47
4.3 Pérdida del cero en la servo-válvula.....	48
4.4 Fallo en las válvulas del cromatógrafo.....	48
4.5 Interrupción del ensayo.....	48
4.6 Fallo en la alimentación de aire y helio al cromatógrafo.....	48
4.7 Fallo en la impulsión de la bomba	49
4.8 Fallo en la descarga de condensados	49
4.9 Atasco de la jeringa del cromatógrafo.....	49
Referencias	50

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1: Presiones mínimas de las balas de gases.	29
Tabla 3-2: Códigos de gases.	30
Tabla 3-3: Condiciones de calcinación	40

Índice de Figuras

Figura 3-1. Plantas piloto de síntesis catalítica.....	7
Figura 3-2. Esquema de la planta a escala laboratorio.....	8
Figura 3-3. Reactor y horno convectivo	9
Figura 3-4. Reactor tubular y conexiones.....	9
Figura 3-5. Bomba de pistones.....	10
Figura 3-6. Controlador de flujo másico.....	10
Figura 3-7. Tanque de almacenamiento de etanol	11
Figura 3-8. Medidor de Coriolis (CoriFlow)	11
Figura 3-9: Servo-válvula	12
Figura 3-10: Mezclador	12
Figura 3-11: Cromatógrafo	13
Figura 3-12: Condensador.....	13
Figura 3-13: Manómetro.....	14
Figura 3-14: Indicador de presión digital	14
Figura 3-15: Ventana de proceso	15
Figura 3-16: Ventana de configuración	15
Figura 3-17: Ventana de históricos	16
Figura 3-18: Ventana de la servo-válvula	16
Figura 3-19: Cromatograma	18
Figura 3-20: Esquema de un cromatógrafo	19
Figura 3-21: Esquema del inyector	19
Figura 3-22: Interior del horno del GC	20
Figura 3-23: Detectores	20
Figura 3-24: Caja de válvulas.....	21
Figura 3-25: Panel de control del cromatógrafo	21
Figura 3-26: Prensa.....	22
Figura 3-27: Mortero	23
Figura 3-28: Tamices normalizados	23
Figura 3-29: Configuración de los lechos.....	23
Figura 3-30: Excel para el cálculo de las longitudes de los lechos.....	24
Figura 3-31: Tubo guía para cargar el catalizador.....	24

Figura 3-32: Lana de vidrio	25
Figura 3-33: Carburo de Silicio	25
Figura 3-34: Icono del programa	26
Figura 3-35: Pantalla de la servo-válvula en el Unity Pro.....	26
Figura 3-36: Botón para conectar programa con el PLC	26
Figura 3-37: Habilitar variables de escritura	27
Figura 3-38: Medidor de flujo (burbujímetro).....	27
Figura 3-39: Excel de calibración de los Mass Flow Controller	28
Figura 3-40: Tanque de etanol	28
Figura 3-41: Manorreductor y juego de llaves	30
Figura 3-42: Creación de secuencia	31
Figura 3-43: Creación de tabla de secuencia	31
Figura 3-44: Parámetros de secuencia	31
Figura 3-45: Lanzar secuencia	31
Figura 3-46: Probeta.....	33
Figura 3-47: Balanza	33
Figura 3-48: Inyectores FID y TCD.....	34
Figura 3-49: Jeringa de 5 μ L	34
Figura 3-50: Botonera del cromatograma.....	35
Figura 3-51: Cargar Batch	35
Figura 3-52: Seleccionar carpeta	35
Figura 3-53: Selección de cromas a corregir.....	36
Figura 3-54: Cromatograma	36
Figura 3-55: Herramientas de integración	36
Figura 3-56: Calibración y reporte	36
Figura 3-57: Especificaciones del reporte	37
Figura 3-58: Pestaña label del Excel Report	38
Figura 3-59: Pestaña datos report del Excel filtro.....	38
Figura 3-60: Pestaña data del Excel Report.....	38
Figura 3-61: Pestaña cuantificación carbono del Excel de filtro	39
Figura 3-62: Pestaña datos GC inputs del Excel de cuantificación	39
Figura 3-63: Pestaña de condiciones de operación	39
Figura 3-64: Pestaña de promedios.....	39
Figura 3-65: Bomba Catalyxx A	40
Figura 3-66: Válvulas de corte de entrada a la bomba Catalyxx A y B.....	41
Figura 3-67: Válvulas de corte de salida del coriflow Catalyxx A y B.....	41
Figura 3-68: Válvulas de corte de entrada a la bomba Catalyxx C y D.....	41

1 INTRODUCCIÓN

La necesidad del acceso a la energía para mantener el desarrollo económico y la calidad de vida hace que el cambio climático sea uno de los retos principales en la agenda de desarrollo sostenible de la ONU. Históricamente, el uso de combustibles fósiles ha sido muy importante para el desarrollo industrial por sus características como fuente de energía en el sector del transporte, la industria y la agricultura, sin embargo, se considera uno de los principales responsables del cambio climático debido a las emisiones producidas durante los procesos de extracción, refinado y combustión. Los gases emitidos, CO₂, CO y CH₄, además de favorecer el efecto invernadero provocan la contaminación del agua, aire y suelo. Los principales combustibles fósiles son el carbón, el petróleo y el gas natural, recursos limitados y por lo tanto fuentes de energía no renovables. Actualmente se están desarrollando tecnologías para reducir las emisiones de CO₂ y gestionar las emisiones de metano con el fin de que los combustibles fósiles sigan formando parte del sistema energético mundial. Si se mantienen las tendencias actuales de consumo y el uso de combustibles fósiles, el nivel de emisiones tendría consecuencias climáticas desastrosas para el planeta. Las energías renovables, eólica y solar fotovoltaica, han presentado un papel importante en los últimos años pudiendo ser alternativas para la producción y almacenamiento de energía, pero, aún no se pueden usar de forma uniforme como sustituyentes del uso de combustibles [1].

Con el fin de reducir la huella ambiental del sector energético, los biocombustibles han surgido como una alternativa al ser una fuente de energía renovable. Aunque existen muchos tipos de biocombustibles, considerando su aplicación y volumen de producción, los dos principales son el bioetanol y el biodiésel. El bioetanol ha experimentado un mayor avance tecnológico en su producción a nivel industrial, pudiendo alcanzar el 30% de los combustibles necesarios para automóviles en el 2050. Los biocombustibles presentan las siguientes ventajas [2]:

- No aumentan los niveles de CO₂ en la atmósfera, reduciendo el efecto invernadero.
- Son una fuente de energía renovable.
- Favorece a la economía con la puesta en marcha y desarrollo de nuevas tecnologías.

El Grupo de Bioenergía del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (DIQA) de la Universidad de Sevilla ha colaborado en varios proyectos de investigación en el campo de la producción de etanol a partir de gas de síntesis y bioproductos a partir de etanol.

En enero de 2004 el Grupo comienza su actividad en el campo de la síntesis de biocombustibles con la participación en el proyecto RENEW. El objetivo de dicho proyecto fue desarrollar y comparar varias vías de producción de biocombustibles de automoción a partir de biomasa lignocelulósica. Su actividad se centró en el subproyecto 4 del proyecto RENEW “SP4: Optimisation of Bioethanol Production”, el cual fue liderado por la empresa Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías (ABNT). En dicho subproyecto se llevaron a cabo las siguientes tareas [3]:

- Estudio experimental de la conversión catalítica de gas de síntesis a etanol en un reactor de lecho fijo con catalizadores desarrollados por ABNT.
- Análisis técnico-económico y ambiental de las alternativas de procesos para la producción de etanol por vía termoquímica.
- Ensayos experimentales en un gasificador de lecho fluidizado con el objetivo con el objetivo de producir gas de síntesis para posteriormente convertirlo en etanol.

Al mismo tiempo y siguiendo la línea iniciada en el proyecto RENEW, surgió el proyecto del Plan Nacional “Producción por vía termoquímica de bioetanol para automoción” (Proyecto BIOCOM) en el cual se llevó a cabo el estudio del comportamiento de catalizadores de síntesis directa en un reactor tipo slurry, en lugar de lecho fijo. También se realizó un análisis técnico-económico y del ciclo de vida de las nuevas alternativas de proceso surgidas a partir de los nuevos datos de laboratorio.

Los proyectos mencionados anteriormente fueron los predecesores del proyecto CENIT “Investigación y Desarrollo de Etanol para Automoción” (Proyecto I+DEA) donde el Grupo de Bioenergía donde se investigó la producción de bioetanol a partir de biomasa para su uso como combustible en el sector del transporte [3]. El proyecto reunía a un consorcio de 25 empresas y 27 centros de investigación nacionales, liderado por Abengoa Bioenergía. En este estudio se abarcaron los siguientes aspectos:

- Estudio de los medios de generación de materias primas.
- Estudio de las tecnologías de transformación de la misma en bioetanol, así como su empleo final en motores.

Adicionalmente y de manera paralela en el tiempo a los proyectos descritos se han desarrollado los proyectos CENIT SOSTCO2 entre los años 2008 y 2011, el proyecto BIOSOS entre los años 2009-2012 y el proyecto BIO-ANDALUS entre los años 2012 y 2014 [4].

El proyecto SOSTCO2 donde se investigó la valorización de CO2 como alternativa a su confinamiento bajo tierra, analizando desde su captura en las fuentes de emisión industriales, hasta su transporte, almacenamiento y valorización a gran o mediana escala. El proyecto estuvo formado por un consorcio de 24 empresas y 26 centros de investigación nacionales, liderado por la empresa Sociedad Española de Carburos Metálicos. Las principales tareas desarrolladas fueron:

- Propuesta y evaluación de diferentes procesos para producir etanol usando CO2 como materia prima.
- Caracterización de catalizadores de hidrogenación de CO2 a etanol.

Por otro lado, el proyecto BIOSOS fue liderado por Abengoa Bioenergía presentando dos líneas de investigación claramente diferenciadas. En la primera de ellas, el estudio se centraba en la puesta a punto de una tecnología de gasificación apta para combustibles biomásicos alternativos y particularmente difíciles de procesar con el fin de producir un gas de síntesis para la producción de biocarburos u otros productos químicos, y en la segunda el estudio se centraba en la producción de etanol mediante rutas alternativas, como la hidrocarbonilación de DME, la hidrogenación de ácido acético así como la fermentación de gas de síntesis.

En el tercer de los tres proyectos mencionados, el proyecto BIO-ANDALUS, la línea de investigación se centró en determinar las alternativas más prometedoras de valorización química del etanol a partir de un análisis de mercado. El Grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla se centró en estudiar las alternativas de valorización del etanol por vía catalítica, tanto ensayando catalizadores a nivel de laboratorio como realizando el diseño conceptual, simulación, evaluación económica y análisis del ciclo de vida de los procesos más prometedores.

Tras finalizar el proyecto BIO-ANDALUS, entre los años 2016 y 2018 se llevó a cabo el proyecto BIODIENE que tenía como objetivo general investigar los aspectos claves de la producción de biobutadieno a partir de bioetanol, abarcando tanto consideraciones de diseño de procesos como del sistema de reacción, para optimizar el proceso en su conjunto haciendo una comparativa tanto económicamente como medioambientalmente, en términos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, con las rutas basadas en recursos petrolíferos. El proyecto tuvo dos partes claramente diferenciadas, por un lado, el estudio experimental de los mejores catalizadores de síntesis de butadieno desarrollados en literatura para identificar las condiciones óptimas de reacción y el desarrollo de modelos cinéticos y por otro lado, su simulación para realizar su análisis técnico-económico y ambiental, con el fin de evaluar la competitividad y sostenibilidad respecto al butadieno de origen fósil.

Posteriormente, se ha continuado el estudio de la producción de bioetanol con un proyecto en colaboración con la empresa Catalyx Procesos Catalíticos S.L. denominado IBUDEM cuyos objetivos de estudio se listan a continuación:

- Vida útil del catalizador.
- Efecto de la variación de determinadas condiciones de operación (velocidad espacial, presión, temperatura y relación H₂/etanol).
- Arranque a baja temperatura y estabilización del catalizador.
- Curvas de desactivación del catalizador.
- Regeneración del catalizador.

- Efecto del contenido de azufre en el etanol de alimentación.
- Efecto sobre el catalizar de la presencia de agua en el etanol de alimentación.

Por último, el proyecto que se está llevando a cabo en la actualidad es el LFG2JET en colaboración con la empresa EDIFESA. Los objetivos de este proyecto son:

- Diseño, compra de material e instalación de un sistema de compresión de gases.
- Ensayos de tres catalizadores distintos para la producción de hidrocarburos a partir de la reacción de Fischer-Tropsch.
- Operación conjunta de una planta de reformado de gas de síntesis y una planta de síntesis catalítica.

Este proyecto LFG2JET tiene como antecedente al proyecto LFG2H2, el cual se centró en el reformado del biogás de vertedero.

El Grupo de Bioenergía del DIQA ha realizado los ensayos experimentales de cada uno de los proyectos en el laboratorio de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla donde para cada uno de ellos disponía de plantas a escala laboratorio de destilación y reacción para la producción de bioetanol. Los equipos principales en las plantas son el horno para mantener la temperatura de reacción deseada, el mezclador para homogeneizar los gases de salida del reactor, el reactor, los caudalímetros de masa (massflow) con el fin de controlar los gases de alimentación, las bombas, un condensador (peltier) para condensar los productos de la reacción y el cromatógrafo, equipo destinado a analizar el producto obtenido.

Debido a la cantidad de proyectos que se han llevado a cabo en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla a cargo del Grupo de Bioenergía, surge la idea de elaborar un manual de operaciones que englobe la mayor parte del trabajo que se realiza en el laboratorio.

2 OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo fin de grado es recopilar toda la información necesaria para la operación de las plantas escala laboratorio del Grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla. Se engloba tanto la parte de preparación de las plantas para la realización de los ensayos, la gestión de los gases y el análisis de los datos obtenidos a partir de cromatografía gaseosa. Se presta especial atención a la cromatografía gaseosa, funcionamiento del equipo para su mejor comprensión y tratamiento de los datos obtenidos a partir de este método de análisis.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describe la instalación y la metodología para la realización de los ensayos en la planta escala laboratorio de síntesis catalítica.

3.1 Descripción de la instalación

Los ensayos se realizan a escala laboratorio en la planta de síntesis catalítica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla. En la Figura 3-1 se muestra una visual general de las diferentes configuraciones que se pueden encontrar en el laboratorio. La disposición de los equipos en la planta puede variar en función del proyecto que se esté llevando a cabo en ese momento. Los principales cambios que se pueden realizar son la instalación de más controladores de flujo o retirada de la bomba y el tanque de alimentación.



Figura 3-1. Plantas piloto de síntesis catalítica

En la Figura 3-2 se muestra un esquema general de la planta a escala laboratorio.

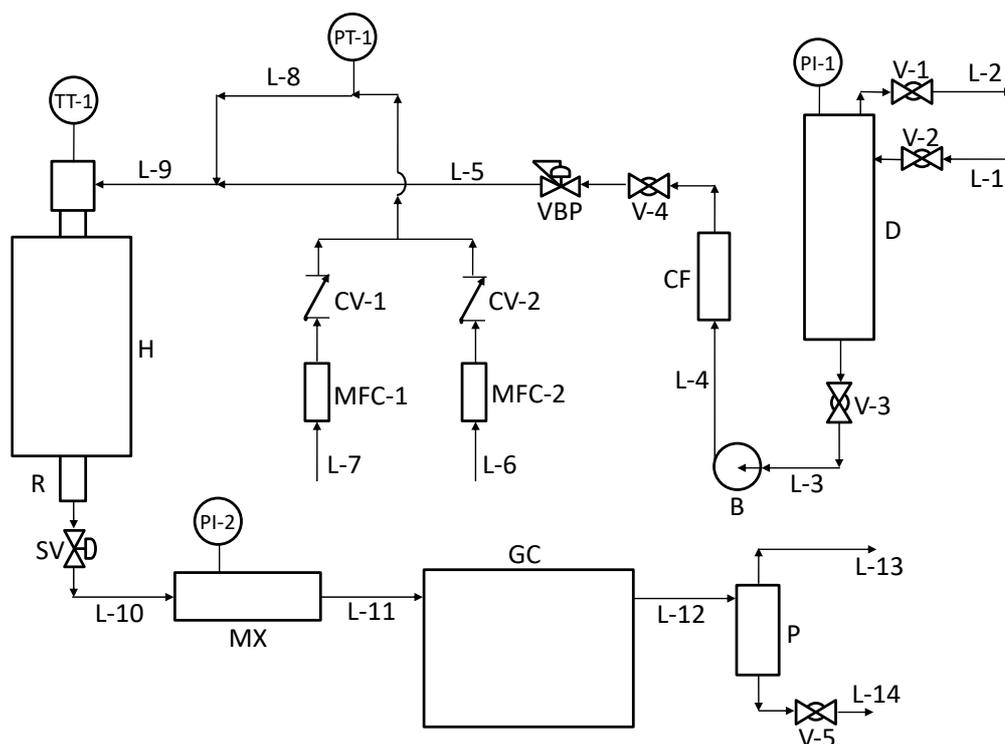


Figura 3-2. Esquema de la planta a escala laboratorio

Las plantas a escala laboratorio están compuesta por un reactor de lecho fijo (R), bomba de pistón (B), Controlador de flujo másico (MFC), medidor de flujo tipo Coriolis (CF), manómetros (PI), transmisores de presión (PT), válvulas de corte (V), válvulas antirretornos (CV), válvula de regulación de contrapresión (VBP), termopares tipo K (TT), servo-válvula (SV), mezclador (MX), válvulas de tres vías, tuberías de acero inoxidable de diferentes diámetros (L), tanque de alimentación (D), filtros, T, cruces, horno (H), condensador Peltier (P) y cromatógrafo de gases (GC).

La instalación se divide en dos partes, la zona de reacción donde se lleva a cabo la reacción química en presencia de catalizador y la zona de análisis y recogida de los productos.

La zona de reacción es la parte principal de la planta, compuesta por el horno (H) y el reactor (R). En esta zona de la planta se lleva a cabo la alimentación de los reactivos y es donde se da lugar la reacción química. En el reactor se dispone un lecho catalítico entre dos lechos de CSi, la separación entre lechos se hace colocando lana de vidrio para evitar que los lechos se mezclen. El reactor va introducido en un horno, el cual puede tener distinta naturaleza, radiante o convectivo. Este equipo se encarga de mantener el reactor a la temperatura deseada. En la Figura 3-3 se muestra el horno de tipo convectivo.



Figura 3-3. Horno convectivo

En el interior del reactor se dispone de un termopar multipunto tipo K (TT) con el cual se puede medir la temperatura en distintos puntos a lo largo del lecho catalítico. Dicho termopar se une al reactor con una conexión tipo T por la cual se introducen los reactivos, en el esquema se representa como la línea 9 (L-9). En la parte inferior del reactor se tiene una pieza de 1/4" hembra a un 1/8" OD que permite unir la salida del reactor con otros elementos a través de una tubería de un 1/8", se corresponde con la línea 10 (L-10). Estos elementos pueden verse en la Figura 3-4.



Figura 3-4. Reactor tubular y conexiones

Los reactivos a la planta se pueden alimentar en fase gaseosa o líquida. En el caso de la síntesis de alcoholes es necesario alimentar etanol y para ello se hace con ayuda de una bomba de doble pistón (B) (Figura 3-5). El etanol es alimentado en fase líquida y al llegar al reactor, el cual se encuentra a una temperatura superior a 200°C, logra que el etanol pase a estado gaseoso (línea 5 (L-5)). En el caso de los reactivos en estado gaseoso se alimentan directamente desde las botellas de gases con ayuda de controladores de flujo másico (MFC) (Figura 3-6). Para asegurar un correcto funcionamiento de la planta se coloca un filtro antes de cada MFC y una válvula antirretorno después de cada MFC. Las líneas 6 y 7 (L-6 y L-7) se corresponden con la alimentación de reactivos gaseosos y la línea 8 (L-8) se corresponde con los reactivos gaseosos mezclados.



Figura 3-5. Bomba de doble pistón



Figura 3-6. Controlador de flujo másico

El etanol líquido se tiene almacenado en un tanque (D) (Figura 3-7) el cual se encuentra presurizado a 10 bar para evitar la formación de burbujas en la línea de alimentación. El sistema de presurización del tanque está formado por la línea 1 (L-1), encargada de alimentar N₂ y la línea 2 (L-2) encargada de purgar el N₂ del tanque para poder rellenar el tanque cuando sea necesario. Antes de llegar al reactor, el etanol pasa por una válvula de regulación de contrapresión (VBP) el cual impone una presión que debe ser superada para poder alimentar el etanol al reactor. Este equipo impide que se produzca una inversión del flujo. En la parte superior del tanque se dispone de un manómetro (PI-1) con el que se visualiza la presión a la que se encuentra el tanque y una llave (V-1) para despresurizar el tanque a la hora de llenarlo. En la parte inferior se tiene una llave de corte (V-3) y un filtro para evitar que entren partículas junto al etanol.



Figura 3-7. Tanque de almacenamiento de etanol

Una vez que la planta se encuentra en operación se utiliza un medidor de flujo tipo Coriolis (CF) (Figura 3-8) para conocer en tiempo real la cantidad de etanol que se está alimentando al reactor. Este equipo se coloca justo después de la bomba, en la línea 4 (L-4) acompañado por dos válvulas de corte. El equipo se conecta directamente con el ordenador a través de un software que permite la visualización de la medida de caudal de etanol que pasa por él. En el laboratorio existen dos tipos de medidores de tipo Coriolis, uno de ellos es solo un medidor (se utiliza para comprobar el caudal que mete la bomba) y el otro además de medir también es capaz de controlar el flujo (no se usa bomba y se alimenta directamente con él a la planta).



Figura 3-8. Medidor de Coriolis (CoriFlow)

Todos los reactivos que se van a introducir en el reactor se unen en una T donde se mezclan los gases (L-8) con el etanol (L-5). En algunas plantas se tiene una resistencia encargada de precalentar los reactivos para asegurar que el etanol pase a gas en la línea 9 (L-9). Esto no es necesario debido a que el punto de ebullición del etanol es de 78,5°C y en las condiciones de operación la temperatura en el reactor es muy superior, por este motivo la ebullición está garantizada sin la necesidad de precalentar.

Al salir del reactor los productos de la reacción pasan a través de una válvula de aguja controlada por un motor. Este equipo es denominado servo-válvula (SV) (Figura 3-9) y es el encargado de mantener la presión en el punto de consigna deseado para el correcto funcionamiento de la planta. Para realizar esta labor el PLC toma la lectura de la presión que mide el transmisor de presión (PT-1) colocado en la línea 8 (L-8). Si la presión es superior al punto de consigna, la válvula abrirá para dejar pasar más caudal y de este modo conseguir reducir la presión. En el caso contrario, si la presión es inferior al punto de consigna, se cerrará la válvula para recuperar la presión.



Figura 3-9: Servo-válvula

Los productos que salen del reactor tras pasar por la servo-válvula entran en un tanque mezclador (Figura 3-10) cargado con CSi. Este equipo es el encargado de homogeneizar la mezcla y asegurar que, si llega una gota, este pase a fase vapor de nuevo. Los gases que salen del mezclador son introducidos directamente al cromatógrafo de gases (GC) (Figura 3-11) para determinar su composición.



Figura 3-10: Mezclador



Figura 3-11: Cromatógrafo

Tras ser analizados, los productos de la reacción pasan por un condensador Peltier (P) (Figura 3-12) donde pasan a fase líquida los productos condensables. Estos se recogen por la parte inferior. Por la parte superior se van los incondensables que son expulsados al exterior. Este equipo cuenta con un pequeño depósito interno para la recogida de los productos líquidos. Se dispone de una botella externa para aumentar la capacidad de recogida de estos productos líquidos, además de para facilitar su trasvase a recipientes de mayor tamaño.

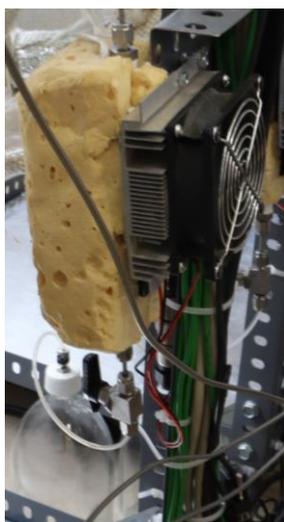


Figura 3-12: Condensador

Todas las plantas cuentan con manómetros (PI) (Figura 3-13) y con transmisores de presión (Figura 3-14) (PT). Los transmisores de presión son los encargados de enviar la medida de presión al PLC para que este regule la presión del sistema a través de la apertura de la servo-válvula. Los manómetros proporcionan la medida de la presión in situ, además de servir de ayuda para comprobar que los transmisores de presión miden correctamente.



Figura 3-13: Manómetro



Figura 3-14: Indicador de presión digital

Todos los equipos mencionados se encuentran unidos entre sí por tuberías de acero inoxidable de diferentes tamaños, desde 1/4 hasta 1/16 de pulgada. Para la unión de los equipos se necesita racorería de acero inoxidable.

3.1.1 Sistema de control SCADA

El SCADA es un software que permite controlar y supervisar procesos a distancia, ya que facilita la retroalimentación en tiempo real con los dispositivos de campo y controla el proceso automáticamente.

Para poder llevar a cabo una experimentación segura, las instalaciones cuentan con un sistema de control tipo SCADA. Este sistema de control permite al usuario supervisar parámetros críticos a la hora de operar reactores catalíticos. Hay que mantener bajo control parámetros como la temperatura y la presión para evitar daños al catalizador y a ciertos equipos de la planta.

El sistema SCADA implementado en el laboratorio consta de varias ventanas, cada una de ellas tiene una función específica. A continuación, se detallan cada una de ellas:

- 1- **Pantalla principal:** en esta pantalla se dispone de un esquema de la planta con todas sus partes donde se muestra información importante como la presión, las temperaturas de las mantas calefactoras y el horno, los parámetros PID etc. Esta ventana principalmente permite ver rápidamente el estado en el que se encuentran las variables involucradas en la operación. También se pueden ver los valores de los parámetros de sintonización y los puntos de consigna de cada variable. En algunas ocasiones se muestran mensajes de aviso en esta pantalla para avisar al usuario que ha ocurrido un error con una determinada variable. Un ejemplo de mensaje de aviso sería el caso de activación de la seta de

emergencia. En la Figura 3-15 se puede ver todo lo mencionado anteriormente.

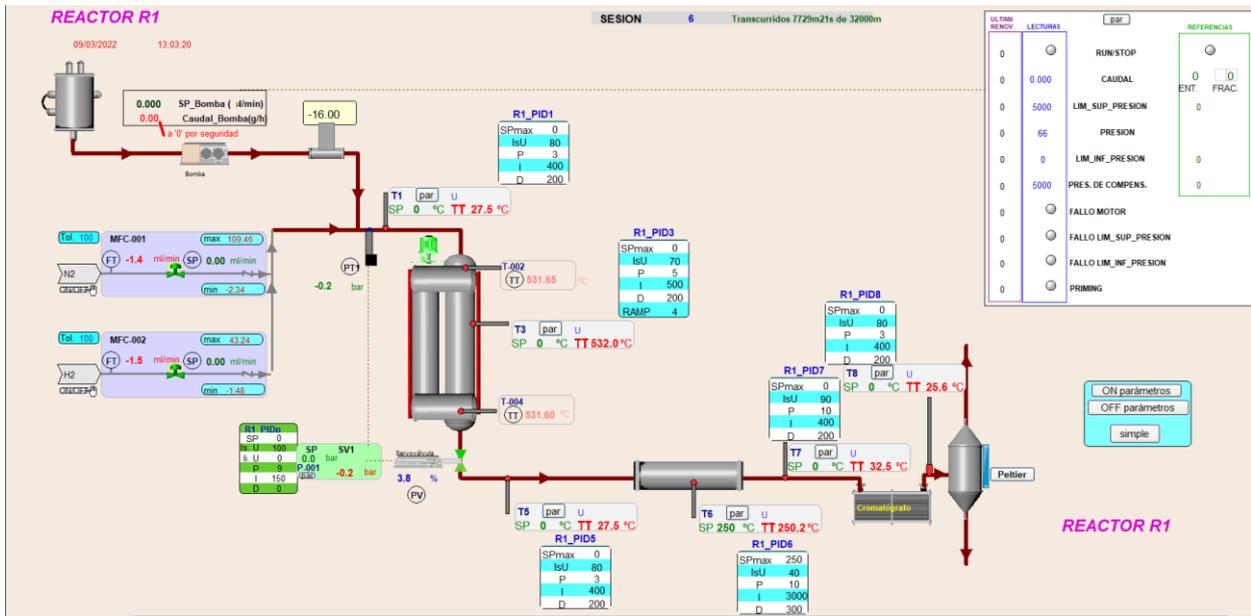


Figura 3-15: Ventana de proceso

- Pantalla de configuración:** en esta pantalla es donde se establecen los valores de las variables de operación de la planta, se modifican los puntos de consigna y los parámetros PID. Desde esta ventana se tiene la posibilidad de programar sesiones para que cambien las variables automáticamente. La programación de sesiones se lleva a cabo con la ayuda de un contador en el cual se coloca cuanto tiempo debe durar una sesión y al transcurrir dicho tiempo automáticamente el software salta a la siguiente sesión. Desde esta pantalla se pueden exportar e importar datos de Excel con el contenido de las variables de operación. En la Figura 3-16 se muestra la disposición de la ventana de configuración del SCADA.



Figura 3-16: Ventana de configuración

- Pantalla de históricos:** en esta parte del SCADA se puede observar la evolución de los parámetros más importantes en las reacciones catalíticas, presión y temperatura. Con ayuda de un gráfico el usuario puede visualizar la evolución que experimentan dichos parámetros con el tiempo y de este modo detectar posibles fallos durante la operación. En esta ventana no solo se muestran la evolución de las variables, sino que también puede observarse cómo se comportan las señales que el autómata

usa para el control de la planta. En la Figura 3-17 se puede ver como se muestra la información mencionada anteriormente.

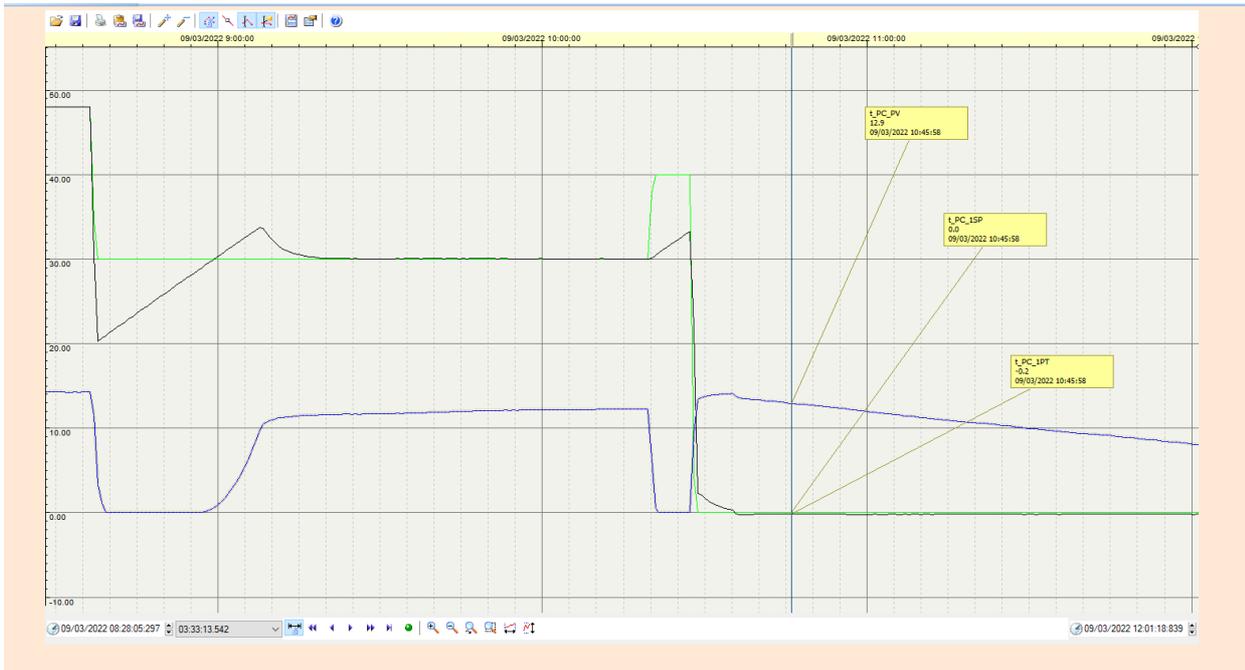


Figura 3-17: Ventana de históricos

- 4- **Pantalla de la servo-válvula:** esta pantalla está diseñada para poder tener control de dicho equipo a distancia y de este modo se evita tener que actuar manualmente. En ocasiones es necesario realizar ajustes de forma manual. Esta ventana permite al usuario realizar aperturas o cierres de la válvula a distancia y realizar un ajuste de cero del equipo. Por otro lado, permite al usuario monitorizar el estado de la válvula, tanto porcentaje de apertura como la señal que el autómatas le está mandando en cada instante. En la Figura 3-18 se muestran todas las opciones de configuración de las que dispone la servo-válvula.

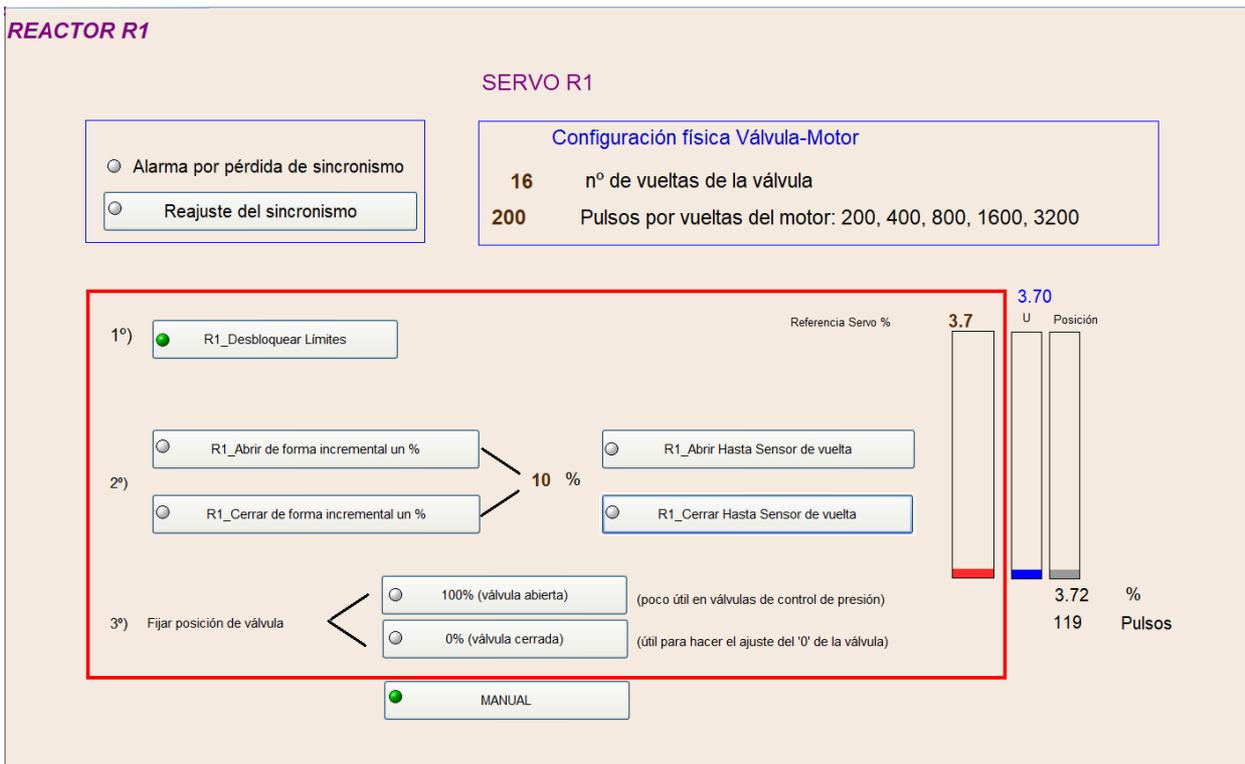


Figura 3-18: Ventana de la servo-válvula

Todos los sistemas SCADA implementados en las plantas cuentan con las mismas ventanas, sin embargo, en las versiones más antiguas es necesario entrar en la aplicación Unity Pro para poder acceder a la ventana de la servo-válvula y poder realizar ajustes o actuar sobre ella de manera remota.

3.1.2 Cromatógrafo de gases

a) Cromatografía

La cromatografía es un método de separación de mezclas complejas, empleando el principio de retención selectiva. Este principio consiste en que los componentes de una mezcla muestran distintos comportamientos sobre un soporte específico.

En muchos casos la clave es la adsorción, ya que, basándose en la diferencia entre las velocidades de adsorción y afinidad por el soporte de los componentes de la mezcla, estos podrán ser posteriormente separados, identificados y cuantificados.

Al hablar de cromatografía hay que conocer los siguientes conceptos:

- *Fase estacionaria*: sustancia que se mantiene inmóvil mientras se realiza la cromatografía.
- *Fase móvil*: sustancia que se mueve durante la cromatografía, puede ser gas o líquido y es la muestra que contiene el analito.
- *Analitos*: se trata de la sustancia que se quiere cuantificar y/o analizar.
- *Muestra*: se trata de la mezcla que se va a analizar y puede contener uno o varios analitos.
- *Tiempo de retención*: tiempo que tarda el analito en pasar por la columna o sistema por el que pasa la fase móvil y llegar hasta el detector.
- *Selectividad*: es el parámetro con mayor influencia en la resolución.
- *Eluyente*: se refiere a la fase móvil, pero cuando sale de la columna.

b) Tipos de cromatografía

En función de la naturaleza del soporte y de la fase móvil, se diferencia entre los siguientes tipos:

- *Cromatografía en papel*: la fase estacionaria es un papel de filtro. En un extremo del papel se coloca la muestra a analizar en forma de gota y luego se sumerge la tira en un recipiente que contiene la fase móvil. La fase móvil asciende por capilaridad, arrastra la muestra y se separa cada componente según su afinidad con la fase estacionaria. Se usa para análisis cualitativo.
- *Cromatografía en capa fina*: parecida a la cromatografía en papel, pero en este caso la fase estacionaria es una resina polar sobre una placa de vidrio. Se coloca la muestra y se sumerge por el lado de la muestra en un recipiente que contiene la fase móvil, esta asciende por capilaridad y separa los componentes de la muestra.
- *Cromatografía en columna*: la fase estacionaria se coloca dentro de una columna, la fase móvil puede ser líquida o gaseosa, la muestra se coloca en un extremo y se hace descender con la fase móvil usando la gravedad.

Existen distintos tipos de cromatografía dependiendo de la interacción del analito entre las fases estacionarias y móviles, sin embargo, se va a centrar la atención en la siguiente:

- *GC (Cromatografía Gaseosa)*: la fase móvil es un gas y la estacionaria puede ser sólida o líquida. La muestra se volatiliza antes de ser inyectada en la columna.

c) Cromatografía gaseosa (GC)

Para la identificación de los componentes de una mezcla mediante el uso de la cromatografía gaseosa se necesitan tres pasos:

- *Inyectar*: introducir una muestra en el GC, se realiza en el inyector.
- *Separar*: se necesitan separar la mezcla en componentes individuales, esto ocurre en las columnas.
- *Detectar*: los componentes que hay en la muestra, se lleva a cabo en los detectores.

En la cromatografía gaseosa se usan diferentes tipos de detectores, pero se va a centrar la atención en los dos que se están usando actualmente en el laboratorio.

- *FID*: se trata de un detector de ionización de llama, sirve para todos los compuestos orgánicos.
- *TCD*: detector de conductividad térmica, este detector responde ante la diferencia de conductividad térmica entre el gas portador puro y el gas portador mezclado con la muestra.

En el laboratorio se dispone de dos modelos diferentes, uno es el 6890 y el otro el 7890, la diferencia entre ellos es la complejidad del equipo. En el caso del 6890 se tiene solo dos señales, un FID y un TCD, sin embargo, en los 7890 se dispone de dos FID y un TCD.

Los cromatógrafos instalados en el laboratorio cuentan con un juego de varias válvulas con las que se hace pasar la muestra por las diferentes columnas de las que se dispone. La muestra proveniente del reactor entra al cromatógrafo pasando primero por una válvula, la cual tendrá diferente configuración según la cantidad de detectores de los que disponga el equipo. Cada cromatógrafo cuenta con una configuración diferente, sin embargo, los principios de funcionamiento son idénticos a excepción del número de válvulas y detectores del que disponga el equipo.

El cromatógrafo consta de inyectores, columnas y detectores. El resultado que se obtiene de un cromatógrafo es un cromatograma donde se mostraran una serie de picos correspondientes a los compuestos detectados. En la Figura 3-19 se muestra un cromatograma genérico correspondiente a la señal proveniente del FID.

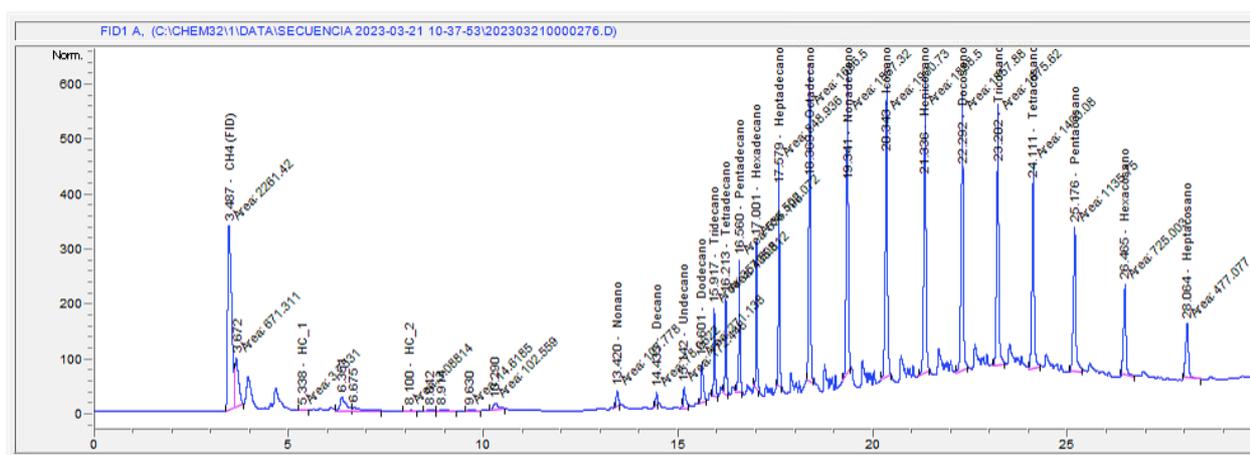


Figura 3-19: Cromatograma

La muestra se puede introducir en el cromatógrafo a través del inyector con ayuda de una jeringa. La muestra puede estar en forma gaseosa o líquida, sin embargo, hay que asegurar que pasa toda a fase gas y para ello el inyector debe estar a una temperatura suficiente para lograr este cometido. Una vez gasificada la muestra es arrastrada hacia las columnas por un gas inerte denominado gas de arrastre (make up), en el laboratorio se usa He. Las columnas pueden ser capilares o empacadas, las capilares son columnas más finas las cuales en su interior tienen una capa fina recubriendo las paredes y esto será lo que interactúe químicamente con la muestra para separarlas. Las columnas empacadas tienen la misma función que las anteriores, sin embargo, en su interior hay un material particulado que será lo que interactúe con la muestra para separarla. Tras atravesar la columna, la muestra llega al detector donde serán detectados los compuestos e irán apareciendo los picos en el cromatograma en orden. El orden va a depender de lo que tarde cada compuesto en llegar al detector por lo que a la hora de cuantificar se usa un parámetro denominado factor de respuesta, el cual es diferente para cada compuesto. El tiempo de retención de los compuestos va a ser función de la temperatura y del caudal de gas portador a través de la columna. En la Figura 3-20 se muestra un esquema general y simplificado de un cromatógrafo.

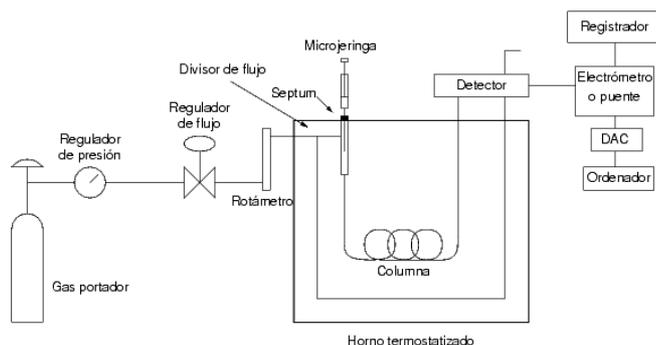


Figura 3-20: Esquema de un cromatógrafo

Los cromatógrafos pueden volverse tan complejos como se necesite en función de la aplicación a la que se vaya a destinar, para ello se pueden montar varios detectores, varias columnas y al hacer esto se incorporaran una serie de válvulas que estarán encargadas de enviar la muestra a una columna u otra.

A continuación, se muestran algunas de las partes más importantes del cromatógrafo las cuales pueden ser reemplazadas fácilmente sin ayuda de un especialista.

En el inyector (Figura 3-20), se tiene el septum (4), se trata de una pieza redonda de material gomoso que hace de sello. El liner que es un tubo de vidrio donde hay un tapón de algodón para retener partículas y actúa como cámara caliente para evaporar las muestras líquidas, existen diferentes tipos de liner y se escogerá uno u otro en función de si hay que diluir la muestra o no (split o splitless). Estas partes son sencillas de cambiar, solo es necesario desmontar el inyector con ayuda de una llave y reemplazar las piezas por unas nuevas.

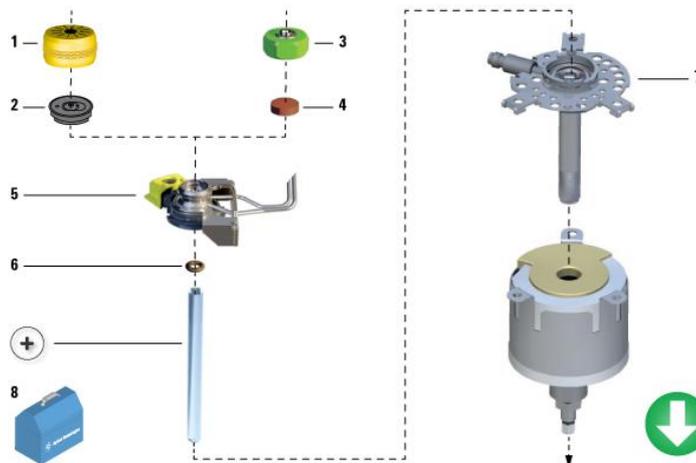


Figura 3-21: Esquema del inyector

En el interior del horno se encuentran las columnas (Figura 3-21) [5], como se ha mencionado previamente estas pueden ser empacadas o capilares. Con el tiempo se van deteriorando, provocando que se cometan errores en la cuantificación de los compuestos. El reemplazo de las columnas suele ser un poco más complejo, pero se puede realizar sin ayuda de un experto. Al cambiar una columna es necesario hacerle un acondicionamiento previo a su uso. Las condiciones del acondicionamiento las aporta el fabricante de la columna.



Figura 3-22: Interior del horno del GC

En los detectores la única acción de mantenimiento que se puede llevar a cabo es la de desmontaje y limpieza, en el caso de los FID, se pueden reemplazar los jets por uno nuevo. Se trata de una parte más compleja y con componentes electrónicos, por lo que sería recomendable que en caso de fallo lo arreglase un experto. En la Figura 3-22 se puede ver en la parte superior el TCD y en la inferior el FID.

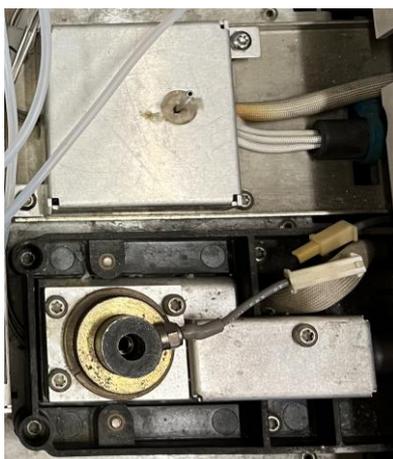


Figura 3-23: Detectores

La caja de válvulas (Figura 3-23) es la zona donde se encuentran las válvulas encargadas de introducir las muestras en el cromatógrafo. Está formado por un mecanismo de accionamiento, el cual funciona con aire comprimido, y las válvulas que serán de 6 o 10 vías. En algunos casos se pueden tener válvulas solenoides (se usa cuando se tiene deanswitch). El deanswitch es el encargado de dividir la muestra para mandarla a otro detector, esto se usa cuando se dispone de varios FID. El montaje de las válvulas es sencillo por lo que no se requiere de un experto, es recomendable limpiarlas si se detecta algún problema con las válvulas y si el problema persiste cambiarlas por una nueva.



Figura 3-24: Caja de válvulas

Todos los cromatógrafos cuentan con un display y una botonera (Figura 3-24). A través de este display se puede visualizar el estado del equipo. Con ayuda de los botones se pueden modificar parámetros predeterminados por el método cargado en el ordenador. En ciertas ocasiones esta parte del cromatógrafo puede ser útil para visualizar y solucionar problemas in situ.



Figura 3-25: Panel de control del cromatógrafo

3.2 Materiales y métodos

En este apartado se realiza una descripción de los pasos a seguir para llevar a cabo la operación de la planta. Se describen todos los procesos necesarios para operar la planta de manera correcta. La secuencia en la que se disponen los siguientes puntos, se corresponden con el orden en el que se debe llevar a cabo cada paso del proceso. Algunos pasos pueden realizarse durante la operación si es necesario.

3.2.1 Preparación del catalizador

El catalizador se puede encontrar en forma de pellets o como un polvo muy fino. Para usarlo primero se necesita realizar un tratamiento previo para adecuarlo al tamaño deseado.

En el caso de tener el catalizador en forma de polvo fino, se procederá previamente a convertir dicho polvo en pellets. Para hacer pellets se dispone en el laboratorio de una prensa (Figura 3-26). Los pellets que se obtienen al prensar serán más resistentes conforme más presión ejerzamos sobre ellos.



Figura 3-26: Prensa

Para adecuar los pellets al tamaño de partícula deseado, se lleva a cabo la molienda con ayuda de un mortero (Figura 3-27) y posteriormente se tamiza con ayuda de tamices normalizados que nos aseguran la distribución granulométrica deseada (Figura 3-28). En los reactores del laboratorio normalmente se trabaja con un rango de tamaño de entre 300 y 500 μm . El proceso de molienda y tamizado da como resultado una gran cantidad de producto fino, este producto fino debe volver a prensarse para obtener pellets y poder ser usado futuramente.



Figura 3-27: Mortero



Figura 3-28: Tamices normalizados

3.2.2 Carga del reactor

Antes de realizar la puesta en marcha de la planta hay que realizar la carga del reactor con catalizador fresco y CSi, la configuración de los lechos dentro del reactor son los que se muestran en la Figura 3-29.

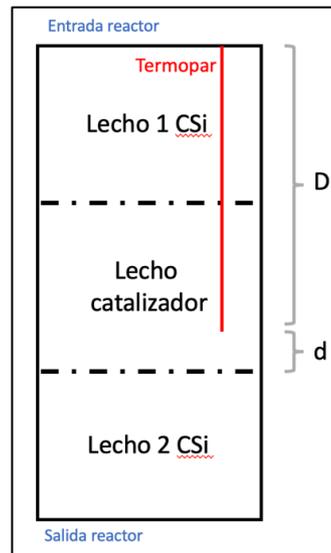


Figura 3-29: Configuración de los lechos

La masa de catalizador empleada se definirá antes de cada ensayo. Previamente se pesarán la masa de catalizador y las masas de CSi, por lo tanto, se tendrán tres botes, uno con la masa de catalizador y los otros dos con CSi. Las medidas de los lechos se obtendrán usando el Excel llamado “Catalyst Bed” (Figura 3-30), en el que estarán definidas las dimensiones del reactor y las del termopar. En el Excel se introducen la masa del catalizador y su densidad, y la distancia del termopar al fondo del lecho (d , normalmente 2 cm), una vez introducido esto se obtienen unas longitudes, las cuales deben marcarse en el tubo tal como se muestra en la

Figura 3-31.

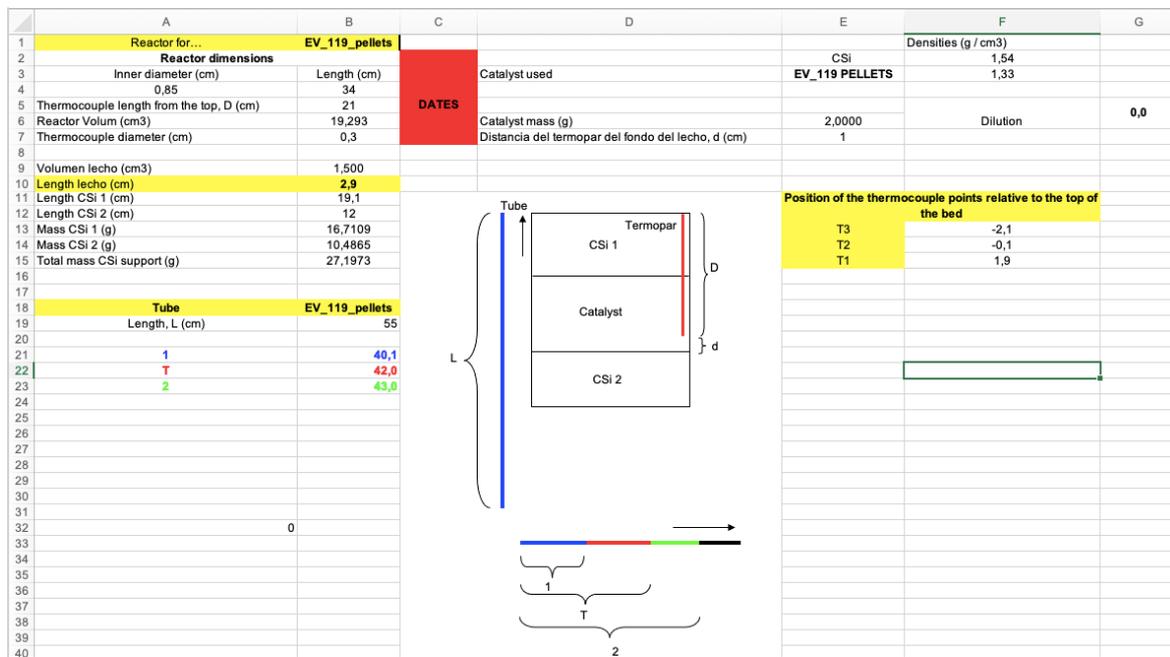


Figura 3-30: Excel para el cálculo de las longitudes de los lechos

En este Excel se introducen los datos referentes a las dimensiones del reactor y las densidades de los materiales que van a componer los lechos. Una vez se determine la cantidad de catalizador que se va a introducir y se define la distancia que se desea dejar desde la punta del termopar hasta el fondo del lecho catalítico, el Excel calcula las longitudes de los lechos usando las densidades. Por último, calcula la distancia a la que se debe marcar el cambio de lecho en el tubo guía. Este cálculo lo hace tomando de base la longitud del tubo, le resta la longitud del reactor y le suma el valor de cada lecho. Esas medidas obtenidas son las que deben colocarse en el tubo guía con ayuda de un metro. Las medidas cambiarán según el tipo de catalizador que se use y la cantidad de catalizador que se cargue.



Figura 3-31: Tubo guía para cargar el catalizador.

Entre un lecho y otro deben colocarse tapones de lana de vidrio, al igual que en los extremos. Las marcas realizadas en el tubo servirán de guía para saber cuándo termina un lecho y comienza el siguiente. Durante el

proceso de carga del reactor es recomendable tener cierto cuidado al introducir el tubo, ya que se corre el peligro de doblar el termopar y esto provocaría que el mismo quedara pegado a la pared, lo cual nos generaría un error en la medida de la temperatura, además de provocar dificultad a la hora de cargar y descargar el reactor.

Los lechos van separados entre sí por tapones hechos con lana de vidrio (Figura 3-32) y el lecho catalítico será sujetado por dos lechos de CSi (Figura 3-33).



Figura 3-32: Lana de vidrio



Figura 3-33: Carburo de Silicio

3.2.3 Puesta en marcha

Para garantizar que el arranque de la planta se va a llevar a cabo con éxito es necesario realizar algunas comprobaciones.

En primer lugar, se debe comprobar que todos los equipos funcionan correctamente, para ello se ponen las resistencias calefactoras de las líneas a calentar, se enciende el Peltier y se comprueba el funcionamiento de la bomba.

En segundo lugar, se realiza la prueba de fugas. Para ello se coloca el reactor en su lugar con un tapón en la parte inferior, se comienza a alimentar N_2 y se presuriza el sistema hasta 20 bar. Una vez en esta presión se corta la alimentación de N_2 y se observa en el SCADA si la presión disminuye. En el caso de que esto ocurra se aplica jabón con ayuda de un pincel sobre las conexiones y de este modo poder localizar visualmente las fugas. Si a 20 bar ya no existen fugas se sube la presión hasta 60 bar. En el caso de que a esta presión haya fugas se buscan con el pincel, pero si a esa presión no existen fugas se procede a retirar el tapón y conectar el reactor al resto de la planta.

En tercer lugar, se realiza una comprobación de funcionamiento de la servo-válvula, esta comprobación se lleva a cabo colocando diferentes puntos de consigna y observando en el SCADA si el sistema consigue alcanzar la presión. En el caso en el que la señal de la válvula marque cero y no consiga alcanzarse la presión

impuesta en el punto de consigna, será necesario realizar el cero de nuevo. Para hacer el cero a la servo-válvula hay que seguir los siguientes pasos.

- 1- Apagar la servo-válvula manualmente accionando el interruptor.
- 2- Mover manualmente la válvula hasta que esté completamente cerrada.
- 3- Acceder al SCADA y poner en manual (para las plantas A y B desde el Unity Pro).
- 4- Pulsar el botón que dice “0% válvula cerrada”.
- 5- Encender la servo-válvula accionando el interruptor.
- 6- Desde el SCADA (Unity Pro) volver a automático.

Una vez hecho el cero de nuevo, comprobar que funciona correctamente. En la Figura 3-18 se muestra como es la ventana de configuración de la servo-válvula en la planta de Catalyx CyD, tiene la misma disposición en el resto de las plantas, la única diferencia es que hay que acceder a dicha ventana de configuración a partir del programa Unity Pro (Figura 3-34).



Figura 3-34: Icono del programa

Una vez se ejecuta el programa será necesario buscar la opción de Fichero y desde ahí abrir el archivo correspondiente a la planta, siempre hay que asegurarse de que se abre la última versión que es la que aparece primero en la opción fichero. Cuando se ha elegido el archivo correcto aparece la pantalla que se muestra en la Figura 3-35.

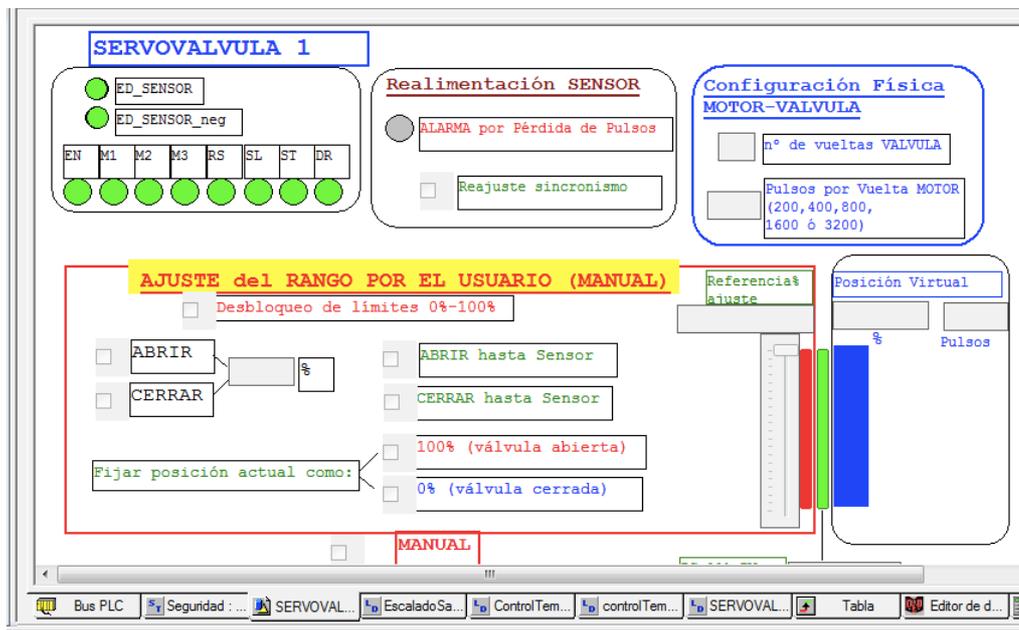


Figura 3-35: Pantalla de la servo-válvula en el Unity Pro

Para poder interactuar con el programa lo primero que se debe hacer es usar la opción de conectar (Figura 3-36) para que se comunique el programa con el PLC y poder ver la situación de la válvula en tiempo real.



Figura 3-36: Botón para conectar programa con el PLC

Por último, para poder seleccionar las opciones ofrecidas en la pantalla de la servo-válvula hay que habilitar la opción de Habilitar variables de escritura (Figura 3-37). Al activar esa opción el programa permite realizar el ajuste del cero.



Figura 3-37: Habilitar variables de escritura

En cuarto lugar, comprobar que los Mass Flow Controller (MFC) alimentan correctamente. Para realizar esta comprobación se coloca desde el SCADA un punto de consigna en el MFC y se mide con ayuda del burbujímetro (Figura 3-38) si el caudal se corresponde con el punto de consigna colocado en el SCADA. Si el caudal no se corresponde se debe volver a calibrar el MFC, para ello se siguen los siguientes pasos.

- 1- Colocar en el SCADA el rango de caudal teórico correspondiente a ese MFC.
- 2- Tomar varias medidas para diferentes puntos de consigna.
- 3- Con ayuda del Excel “Calibración MFC” (Figura 3-39) obtener una recta de calibración.
- 4- Colocar el nuevo rango obtenido a partir de dicha recta de calibración en el SCADA.
- 5- Realizar algunos puntos de verificación.



Figura 3-38: Medidor de flujo (burbujímetro)

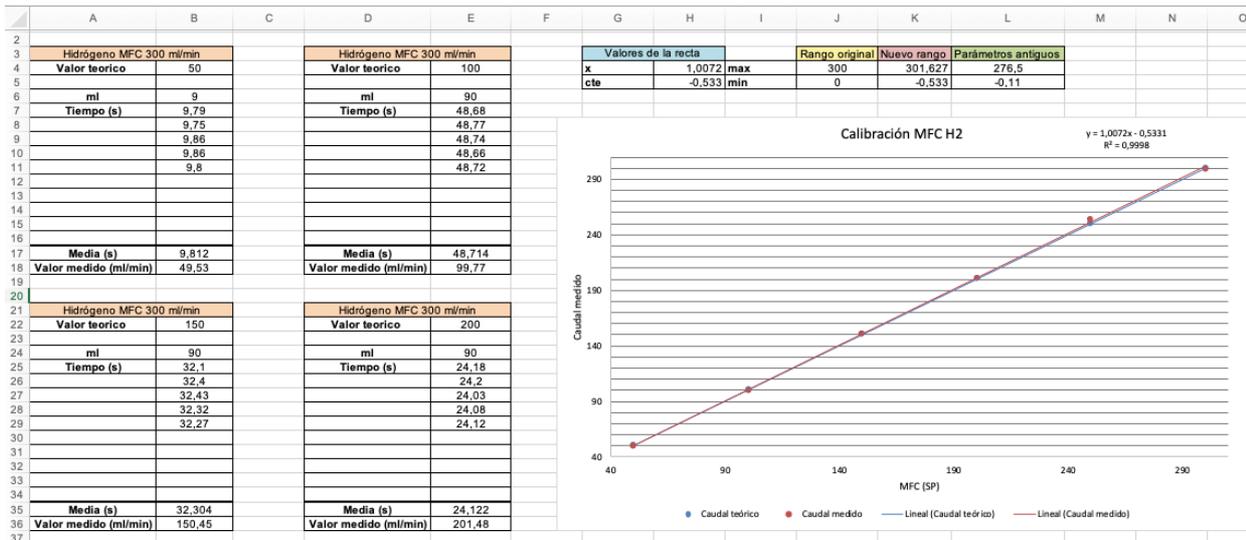


Figura 3-39: Excel de calibración de los Mass Flow Controller

Es aconsejable realizar una medida de los caudales a la salida de la planta, una vez sin el reactor presurizado y otra con el reactor presurizado, con esto se pueden descubrir si hay fugas después de la servo-válvula.

En quinto lugar, comprobar que el tanque tiene nivel suficiente y se encuentra presurizado en torno a 10 bar para asegurar una correcta alimentación de la bomba. Para llenar el tanque hay que seguir los siguientes pasos.

- 1- Se corta la alimentación de la bomba, ya sea desde el SCADA o desde la bomba manualmente.
- 2- Se cierran la llave de la salida del tanque y se despresuriza.
- 3- Con ayuda de una jeringa se rellena el tanque hasta el nivel deseado (recomendable mínimo hasta la mitad).
- 4- Se vuelve a presurizar el tanque y a abrir la llave de la salida del tanque.
- 5- Se vuelve a accionar la bomba de forma manual o desde el SCADA.

En la Figura 3-40 se muestran a modo de ejemplo la disposición de las válvulas en los tanques de alimentación.

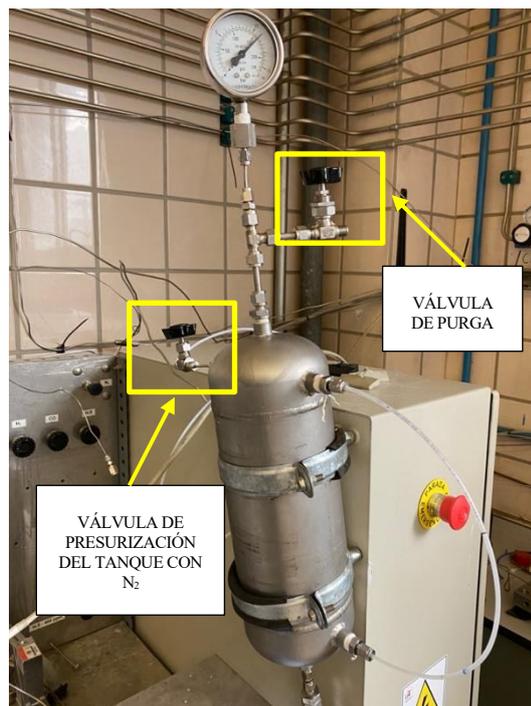


Figura 3-40: Tanque de etanol

Por último, comprobar que todos los tramos de tubería se encuentren bien calorifugados y verificar que las resistencias funcionan correctamente, con esto se asegura que no se van a producir puntos fríos y con ello condensaciones de los productos más pesados.

3.2.4 Reducción del catalizador

En este apartado se va a plasmar la forma de reducir el catalizador usado en el proyecto con Catalyxx, sin embargo, para otros catalizadores la reducción se llevará a cabo de diferente manera. Este ejemplo se puede tomar como referencia, ya que lo que principalmente cambiará entre un catalizador y otro serán las temperaturas y los tiempos. Es aconsejable siempre que se lleve a cabo la reducción del catalizador realizar las subidas de temperatura de forma suave para evitar daños al catalizador. Puede que algunos catalizadores no necesiten ser reducidos para poder ser usados.

Este proceso debe realizarse cada vez que se vaya a usar un catalizador fresco o si se ha realizado un proceso de regeneración. Los pasos para llevar a cabo la reducción del catalizador son los mencionados a continuación.

- 1- Se alimenta el máximo caudal de H₂ que permita el MFC y se pone el sistema a presión atmosférica.
- 2- Se realiza una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta alcanzar los 400°C.
- 3- Se realiza una rampa de calentamiento de 1°C/min desde 400°C hasta alcanzar los 450°C.
- 4- Permanecer durante 5 horas a 450°C.
- 5- Realizar un enfriamiento hasta 100°C con un caudal de N₂ de 50 ml/min.

Se debe analizar por cromatografía durante la reducción, de este modo se puede observar en qué momento deja de consumirse H₂ y así asegurar que la reducción se ha llevado a cabo correctamente. Para ahorrar tiempo se recomienda realizar la reducción dejando las sesiones programadas en el SCADA si es posible.

3.2.5 Gestión de los gases

Antes de realizar el arranque de la planta y durante la operación es necesario vigilar la presión de las balas de gases para garantizar el suministro de dichos gases necesarios para la operación. En la Tabla 3-1 se muestran las presiones mínimas para cada bala.

Tabla 3-1: Presiones mínimas de las balas de gases

BALA	N ₂ (A)	HE	H ₂ ALTA	H ₂ BAJA	H ₂ (C Y D)	N ₂ (C Y D)	N ₂ (B)
PMIN (BAR)	Psistema + 15	15-20	Psistema + 15	>10	Psistema + 15	Psistema + 15	Psistema + 15

Las presiones mostradas en la Tabla 3-1, se toman como referencia, sin embargo, este valor podría ser distinto dependiendo del número de plantas y cromatógrafos que estén funcionando al mismo tiempo.

El cambio de las botellas debe realizarse lo más rápido posible para evitar que la línea se vacíe y deje de llegar gas al sistema. A continuación, se detallan los pasos a seguir para el correcto cambio de las botellas. En la Figura 3-35 se muestran un manorreductor y un juego de válvulas.

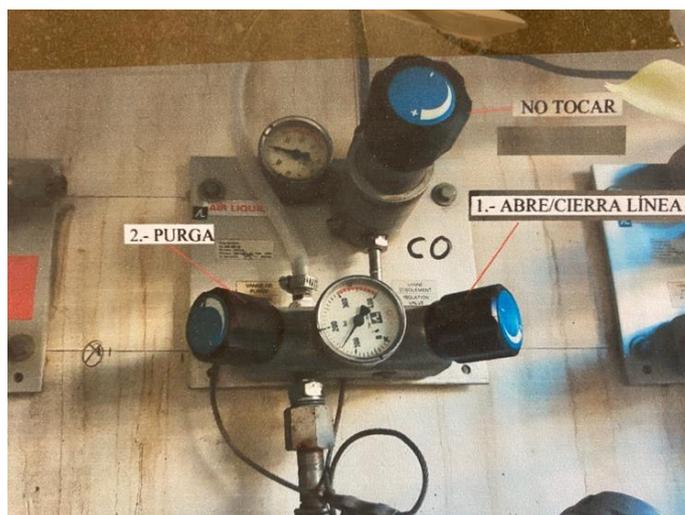


Figura 3-41: Manorreductor y juego de llaves

- 1- Se cierra la bala, una vez con la botella cerrada se cierra la línea (1) y se realiza la purga (2). La purga se lleva a cabo dejando que salga el gas y cerrando de nuevo.
- 2- Debe vigilarse que la presión de la línea del manorreductor a la bala marca cero y es entonces cuando se procede a desenroscar la conexión a la botella.
- 3- Se coloca la bala nueva, se abre y cierra la bala para llenar la línea del manorreductor a la botella y se realiza una purga (2), por último, se abre la botella y la línea (1).

Los pedidos de las botellas se deben hacer antes de las 11:00 para recibirlas al día siguiente, esto se hace enviando un correo electrónico a pedidobotellas.es@airliquide.com, en el correo se debe adjuntar un archivo Word donde se especifique el pedido deseado. En la Tabla 3-2 se muestran los códigos de los gases de los que se dispone en el laboratorio.

Tabla 3-2: Códigos de gases.

GASES
HIDRÓGENO ALPHAGAZ-1 B-50 200 BAR
HELIO ALPHAGAZ-1 B-50 200 BAR
NITRÓGENO COMPRIMIDO ALPHAGAZ-1 (9,4 M3)

Este procedimiento en el caso de los gases correspondiente al cromatógrafo es necesario realizarlos de manera rápida y así evitar que los cromatógrafos se queden sin gases y se paren los análisis.

3.2.6 Preparación del cromatógrafo

Antes de poder comenzar la reacción debe crearse en el software de Agilent online una secuencia de análisis, la cual debe contener un método que debe haber sido creado previamente según las necesidades de los compuestos a determinar. Primero se crea una secuencia de análisis entrando en *Sequence* → *Sequence table* (Figuras 3-42 y 3-43), en el caso de analizar solo de un reactor (Catalyxx A y B) se coloca la fecha y el método de reacción (diferente para cada planta), por último, se coloca en *inj/vial* 99 y se añade varias líneas para asegurar tener pinchazos suficientes. En el caso de Catalyxx C y D se sigue el mismo procedimiento, sin embargo, se intercala el método de análisis entre una línea y otra, en *inj/vial* se coloca 1 para que vaya intercalando entre los dos reactores.

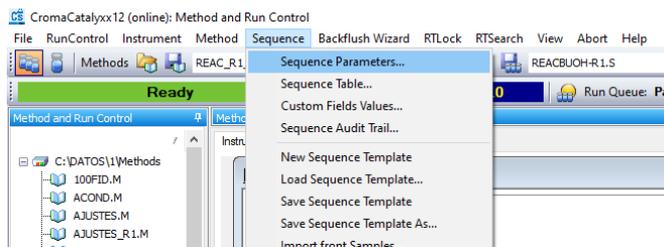


Figura 3-42: Creación de secuencia

Sequence Table: ChromaCatalyxx12

Line	Sample Location	Sample Name	Method Name	Injector Location	Injection Source	Injection Volume	Inj/Loc
1	1	20220224	REAC_R1_DEF	Front	As Method	1	1
2	1	20220224	REAC_R1_DEF	Front	As Method	1	1
3	1	20220224	REAC_R1_DEF	Front	As Method	1	1
4	1	20220224	REAC_R1_DEF	Front	As Method	1	1

Figura 3-43: Creación de tabla de secuencia

Por otro lado, se entra en *Sequence* → *Sequence parameters* (Figura 3-44), y aquí se coloca el nombre del archivo donde se irán guardando todos los análisis junto con la fecha del día que se comenzó a analizar. Una vez llevado a cabo estos dos pasos se lanza la secuencia entrando en *Run control* → *Run sequence* (Figura 3-45), una vez hecho esto el cromatógrafo comenzará a analizar según lo especificado previamente.

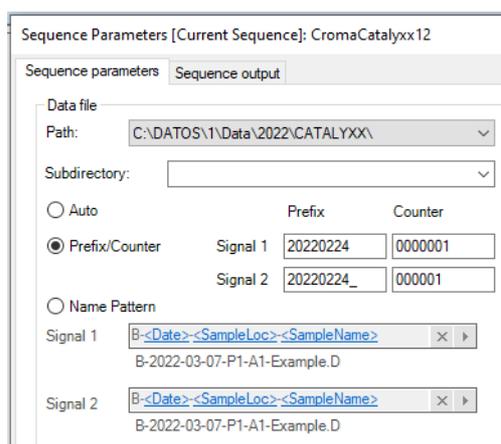


Figura 3-44: Parámetros de secuencia

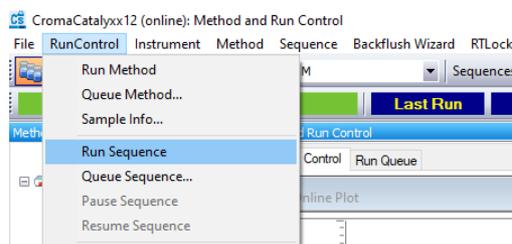


Figura 3-45: Lanzar secuencia

Cuando se quiera interrumpir la secuencia de análisis, es recomendable que se haga una vez haya terminado un análisis. Al acabar un análisis aparece una ventana emergente que da la opción de parar la secuencia *Abort Run*. Si no se interrumpe la secuencia, el cromatógrafo sigue analizando hasta completar el número de pinchazos programados. Cuando se terminen, se quedará en el método usado para hacer los pinchazos, pero sin analizar.

3.2.7 Arranque de la planta

Lo primero antes de proceder al arranque de la planta es definir los parámetros de operación. Estos parámetros se definirán en función de los objetivos del ensayo. A modo de ejemplo se va a explicar el procedimiento que se llevaría a cabo:

- Definición de los parámetros de operación.
- Comienzo de la alimentación de los reactivos gaseosos con los caudales de operación durante unos minutos para asegurar que en el interior del reactor se tienen las condiciones idóneas.
- Presurización del sistema hasta la presión de operación.
- Calentamiento del sistema con una rampa de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura 50°C por debajo de la de operación.
- Subida hasta la temperatura de operación con una rampa de 1°C/min.

Según el ensayo que se vaya a llevar a cabo las condiciones con las que se operarán serán diferentes, sin embargo, los pasos a seguir son los mismos. Esta secuencia de pasos asegura que el arranque tenga lugar bajo las condiciones que se desea y siempre con la precaución de que la temperatura esté bien controlada.

3.2.8 Comprobación de buen funcionamiento

Durante el transcurso de los experimentos es aconsejable llevar a cabo un seguimiento de ciertas variables que son susceptibles de perturbaciones externas. Cada día es aconsejable realizar ciertas comprobaciones para verificar que el ensayo se está llevando a cabo bajo las condiciones que deseamos.

- Comprobación de buen comportamiento de presión y temperatura. Estos parámetros se comprueban desde la ventana de gráficos del SCADA. Llevando a cabo esta comprobación se pueden detectar problemas de desajuste del perfil de temperatura en el reactor y mal funcionamiento de la servo-válvula.
- Verificación del caudal a la salida de la planta. Es necesario medir si el flujo a la salida de la planta es el que debería, ya que se podrían producir atascos o condensaciones en la línea provocando que el flujo fuese intermitente, esto afectaría a la cuantificación.
- Comprobación de que las áreas que se obtienen por cromatografía son constantes de un análisis a otro. Si se detecta una variación significativa en las áreas hay que comprobar si se debe a condensaciones en la línea o fallo en las válvulas del cromatógrafo.

3.2.9 Recogida de condensados

Los gases de salida de la planta tras pasar por el cromatógrafo de gases llegan a un condensador. En el condensador se va a obtener una fase líquida correspondiente a los productos condensables y otra fase gas correspondiente a los incondensables. Conforme avanza el ensayo el volumen de condensados aumenta y es necesario llevar a cabo su recogida.

Para poder llevar a cabo una buena cuantificación de los condensados, cada día se mide el volumen producido con ayuda de una probeta (Figura 3-42) y se pesa en una balanza (Figura 3-43). Estos datos se van anotando en el Excel de cuantificación.



Figura 3-46: Probeta



Figura 3-47: Balanza

Una vez se ha tomado los valores necesarios se van acumulando todos los condensados en una garrafa de plástico. Las garrafas deben llevar la fecha de inicio del ensayo para poder encontrar con facilidad el ensayo al que corresponde dicho producto.

3.2.10 Análisis manual

A lo largo de los ensayos es posible que se desee verificar si la recogida de los condensados se está haciendo de manera correcta, ya que en algunas ocasiones es posible que se produzcan condensaciones o haya fugas, a través de la recogida y medición de los condensados, junto a los análisis manuales se puede detectar si existe algún tipo de problema en la planta.

Para poder realizar un análisis manual primero hay que ver si la planta se encuentra en una situación de estabilidad. Si esto es así al recoger los condensados se toma una pequeña muestra de estos en un bote. Antes de inyectar la muestra es necesario parar la secuencia del cromatograma y colocar el método específico destinado a realizar análisis manuales. Se puede elegir de qué manera va a analizar el cromatograma desde el propio programa, en vez de tener un método específico para los análisis manuales y otro para el análisis en reacción.

El cromatógrafo dispone de dos inyectores, uno para el FID y otro para el TCD como se muestra en la Figura 3-44, según los componentes que se desee verificar se deberá pinchar en uno u otro. En el caso de querer verificar los componentes que aparecen en la señal correspondiente al FID, se inyectará la muestra en el FID con la ayuda de una aguja de 5 μ L (Figura 3-45).

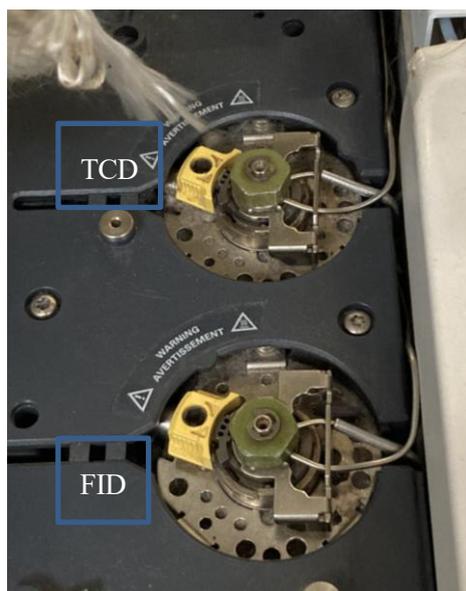


Figura 3-48: Inyectores FID y TCD



Figura 3-49: Jeringa de 5 µL

Lo primero antes de tomar la muestra con la jeringa es limpiarla con acetona, tomando acetona con la jeringa unas cinco veces y vertiéndola en una servilleta, de esta manera también se comprueba que la jeringa no está atascada. Tras hacer esto se coge un poco de muestra con la jeringa y se vierte en la servilleta, finalmente se toma la cantidad de muestra deseada, normalmente se inyecta una cantidad de 1 µL, sin embargo, si al inyectar esa cantidad los picos del cromatograma salen muy pequeños se puede inyectar más cantidad de muestra.

Una vez se tiene la jeringa preparada con el volumen de muestra a inyectar preparado, se pulsa en el panel del cromatógrafo (Figura 3-46) el botón de *prep run*, tras esperar unos segundos el piloto de *Not Ready* se apagará y entonces se introduce la jeringa en el inyector deseado, al mismo tiempo se inyecta la muestra y se pulsa el botón de *Start*.



Figura 3-50: Botonera del crom.

Una vez realizado estos pasos se tendrá que esperar a que finalice el análisis, como resultado se tendrá un cromatograma con picos solo de la señal correspondiente al lugar donde se haya inyectado la muestra.

Este procedimiento se podría realizar para descartar dudas si se cree que hay algún problema con las válvulas del cromatógrafo, ya que al hacer un pinchazo manual se salta el juego de válvulas y va directamente a las columnas y de ahí al detector correspondiente.

3.2.11 Corrección de cromatogramas

Una vez obtenidos una serie de análisis, se deben corregir usando el software de Agilent offline, en el cual se cargarán los datos obtenidos entrando en *Batch* → *Load batch* (Figuras 3-51, 3-52 y 3-53), se buscará el archivo que tenga el nombre correspondiente al asignado anteriormente en *Sequence parameters*, una vez encontrado se cargarán el número de archivos que se desee corregir.

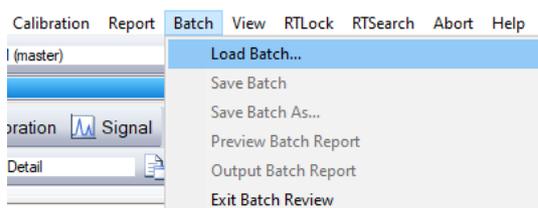


Figura 3-51: Cargar Batch

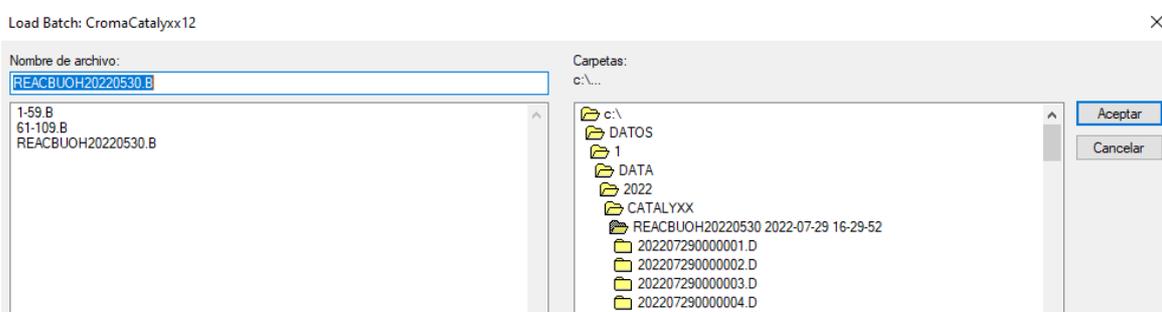


Figura 3-52: Seleccionar carpeta

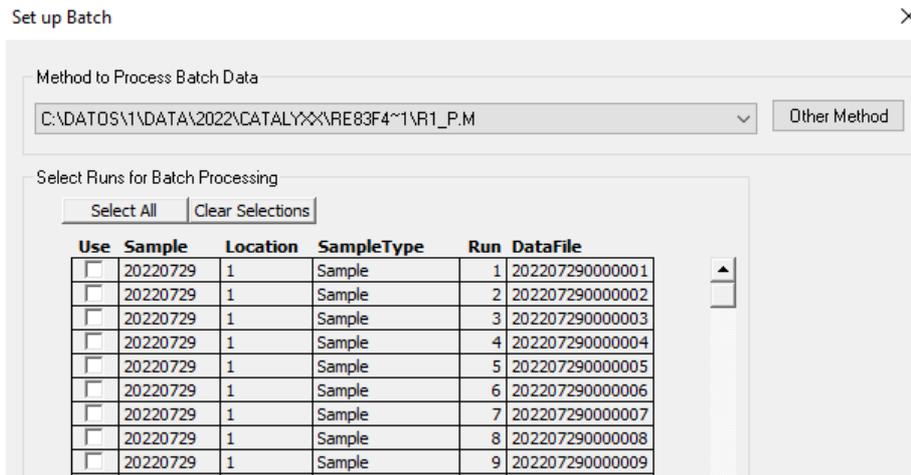


Figura 3-53: Selección de cromas a corregir

Al cargar los cromas, en función del equipo se tendrán dos o tres señales para integrar. Las señales constan de varios picos, cada pico correspondiente a un compuesto y este compuesto irá definido según su tiempo de retención. Se debe revisar los cromas para asegurar que se están identificando todos los compuestos deseados y que la integración se está llevando a cabo correctamente. En la Figura 3-54 se muestra un cromatograma correspondiente al FID.

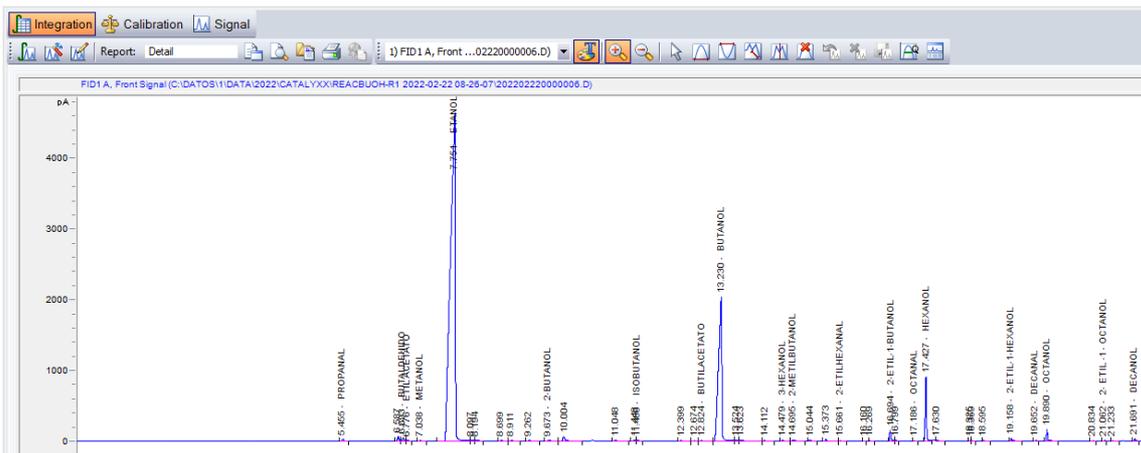


Figura 3-54: Cromatograma

Para analizar las señales por separado y poder integrar los picos que estén mal integrados se usan las herramientas mostradas en la Figura 3-55, donde las acciones que se pueden realizar describiendo los iconos de izquierda a derecha son: selección de la señal, cambiar opciones de visualización, zoom, puntero de señalización, integración de picos positivo y negativo, integración de hombros, división de picos y borrador de integración.



Figura 3-55: Herramientas de integración

Una vez se tienen todos los cromas corregidos se guarda el batch con el nombre deseado y se realiza una calibración y reporte de las áreas obtenidas (pulsando la balanza y el start mostrados en la Figura 3-56).

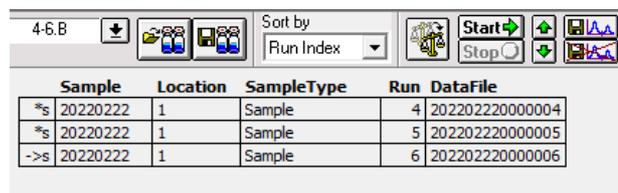


Figura 3-56: Calibración y reporte

Para obtener el archivo con las áreas de los cromas se va a *Batch* → *Output Batch Report*, tras hacer esto se genera un archivo Excel según se haya especificado previamente en *Report* → *Specify Report* (Figura 3-57).

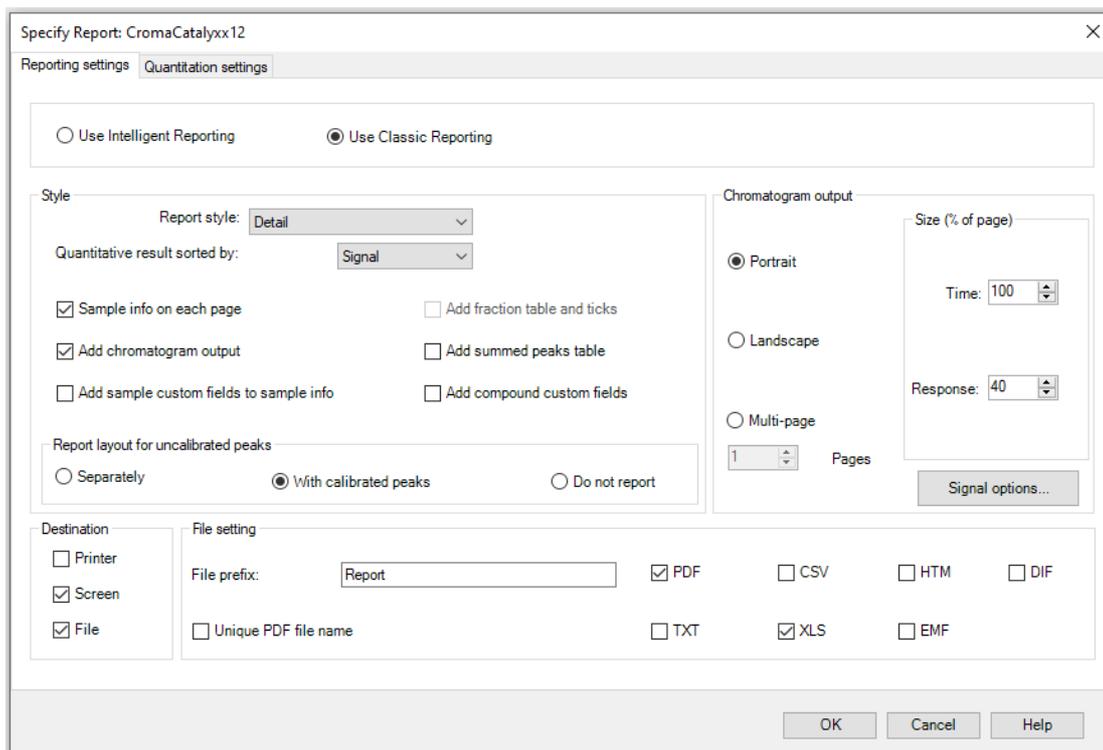


Figura 3-57: Especificaciones del reporte

Por último, para obtener los valores de conversión y selectividades, se introducen los datos del reporte en las hojas Excel de cuantificación. Para poder acceder a la ubicación en la que se generan los archivos de reporte, es necesario mirar en que carpeta se guardan los datos correspondientes al programa de Agilent.

3.2.12 Procesamiento de los datos

Una vez se han corregido todos los cromas, se obtiene un archivo Excel llamado “Report01.xls” en el que se encuentran la información extraída del programa de Agilent, con ayuda de un Excel denominado “Filtro_Compuestos” se ordena la información para luego introducirla en la hoja de cuantificación. El uso del Excel de filtro ayuda a agilizar la tarea de introducir los datos en el Excel de cuantificación, ya que nos asegura que los compuestos están siempre en la misma posición.

Para usar correctamente el Excel de filtro hay que seguir los pasos mencionados a continuación:

- 1- En el Excel de *Report* se toma de la pestaña “*labels*” (Figura 3-58) el orden de los compuestos y se pegan traspuestos en la pestaña “*datos report*” (Figura 3-59) del Excel de filtro.

principalmente deben contener la información de conversión y selectividad a productos principales en tiempo real, estas gráficas se obtienen de la pestaña “Gráficas” del Excel. También es posible que en algunas ocasiones sea necesario realizar gráficas con los valores promedio en función de alguna condición, para ellos se toman los valores de la pestaña “Promedios”.

3.2.13 Calcinación del catalizador

Este procedimiento es usado para conseguir una regeneración del catalizador por calcinación, consigue que aumente su actividad tras su desactivación. Para llevar a cabo este procedimiento hay que usar aire, puede usarse aire sintético proveniente de una botella o el aire comprimido de la ETSI. Para alimentar dicho aire se conectaría la bala o la línea de aire al MFC de H₂, dejando el de N₂ listo para realizar un barrido antes de volver a llevar a cabo la reducción del catalizador.

A continuación, en la Tabla 3-3 se muestran las condiciones de operación que se deben llevar a cabo durante la calcinación.

Tabla 3-3: Condiciones de calcinación

Rampa calentamiento	2 °C/min
Temperatura	450 °C
Caudal aire	75 ml/min
Tiempo	6 h

Durante el proceso de calcinación se debe llevar a cabo un seguimiento por cromatografía y de este modo estar seguros de que se está produciendo la combustión de las sustancias adheridas a la superficie del catalizador. La variación de los productos de la combustión nos indicarán si la calcinación se ha llevado a cabo correctamente. La rampa de calentamiento hasta 450°C se puede comenzar desde cualquier temperatura y se deja programada una sesión con el objetivo de que cuando acaben las seis horas se barra con 50 ml/min de N₂ y se enfríe el sistema para posteriormente reducir el catalizador.

3.2.14 Protocolo de parada

Para realizar la parada de la planta se deben seguir los pasos que se describen a continuación:

- 1- Parada de la alimentación de etanol, en las plantas Catalyxx B, C y D se hace desde la pantalla del SCADA, sin embargo, en Catalyxx A se debe hacer de manera manual en la bomba (Figura 3-65).



Figura 3-65: Bomba Catalyxx A

- 2- Cierre de las válvulas de entrada a la bomba (Figura 3-66) y salida del coriflow (Figura 3-67) (Catalyxx A y B).



Figura 3-66: Válvulas de corte de entrada a la bomba Catalyxx A y B



Figura 3-67: Válvulas de corte de salida del coriflow Catalyxx A y B

En el caso de Catalyxx C y D solo se tiene que cerrar la de entrada a la bomba (Figura 3-68), ya que en dichas plantas no existen coriflow.



Figura 3-68: Válvulas de corte de entrada a la bomba Catalyxx C y D

- 3- Desde el SCADA se realiza la parada de la alimentación de H_2 colocando el punto de consigna en cero y el N_2 se comienza a alimentar 50 ml/min.
- 4- Despresurización del reactor escalonadamente, se va disminuyendo el punto de consigna de la presión a razón de 2 bar/min aproximadamente, manteniendo el caudal de N_2 impuesto anteriormente.

- 5- Al alcanzarse la presión atmosférica se observa por cromatografía si se ha eliminado todo el etanol del sistema, en caso de que ya no haya etanol se procede a enfriar el reactor hasta la temperatura ambiente. Si la parada es definitiva y el catalizador ya no sirve no es necesario vigilar que deje de haber etanol en el sistema.
- 6- Por último, se coloca los puntos de consigna de las mantas y del condensador en cero para que se vayan enfriando, una vez que esté todo frío se pone la alimentación de N₂ en cero.

Se recomienda en los casos en los que solo se vaya a realizar una carga de catalizador fresco no enfriar las mantas, ya que esto puede provocar la aparición de fugas y puede afectar al funcionamiento de la servoválvula, por lo tanto, realizar las labores de conexión y desconexión del reactor con guantes protectores y así evitar quemaduras.

3.3 Cálculos para la obtención de conversión y selectividad

El producto de la reacción es introducido en un cromatógrafo de gases, este equipo separa los compuestos en función de su tiempo de retención dentro de las columnas y como resultado se obtienen una serie de picos, cada pico correspondiente a un compuesto determinado. Del cromatógrafo se obtienen unas áreas que varían en función de la concentración de dicho compuesto, para convertir estas áreas en un parámetro más manejable se usa el factor de respuesta, que se obtiene de manera experimental o a través de bibliografía. Para procesar los datos obtenidos por cromatografía se usan dos tablas diferentes, una de ellas usa el N₂ y en la otras se usa el reparto de átomos de carbono.

A causa de la existencia de proporcionalidad entre las áreas y las concentraciones de cada compuesto, y debido a que en el cromatógrafo se tienen dos detectores diferentes (FID y TCD), se tienen dos formas de calcular dicha concentración en función del detector.

- Compuestos del TCD (Ecuación 3-1).

$$Compuesto_i = \frac{Área_i}{FR_i(exp)} \quad (Ec. 3-1)$$

Donde:

$Área_i$: área del compuesto “i” tomado desde la pestaña “Áreas GC”.

$FR_i(exp)$: factor de respuesta del compuesto “i” medido experimentalmente.

- Compuestos del FID (Ecuación 3-2).

$$Compuesto_i = \frac{\frac{Área_i}{FR_i(\% vol)}}{\frac{Área_{CH_4}}{FR_{CH_4}(\% vol)}} \cdot Área_{CH_4}^* \quad (Ec. 3-2)$$

Donde:

$Área_i$: área del compuesto “i” tomado desde la pestaña “Áreas GC”.

$FR_i(\% vol)$: factor de respuesta, en volumen, del compuesto “i”.

$Área_{CH_4}$: área del metano tomado desde la pestaña “Áreas GC”.

$FR_{CH_4}(\% vol)$: factor de respuesta del metano medido en porcentaje en volumen.

$Área_{CH_4}^*$: área del metano en el TCD dentro de la pestaña “Áreas FR”.

Los factores de respuesta (%vol) se calculan usando la Ecuación 3-3.

$$FR_i(\%vol) = \frac{\frac{FR_i(\%p)}{PM_i}}{\frac{FR(\%p)_{CH_4}}{PM_{CH_4}}} \quad (\text{Ec. 3-3})$$

Donde:

$FR_i(\%p)$: factor de respuesta del compuesto “i” en porcentaje en peso.

PM_i : peso molecular del compuesto “i”.

$FR(\%p)_{CH_4}$: factor de respuesta del metano en porcentaje en peso.

PM_{CH_4} : peso molecular del metano.

Tras obtener las concentraciones de todos los compuestos se calculan las fracciones molares y se hace usando la Ecuación 3-4.

$$FM_i = \frac{\text{Área}_i(\text{Areas FR})}{\text{Total AFR}} \quad (\text{Ec. 3-4})$$

Donde:

$\text{Área}_i(\text{Areas FR})$: es el área del compuesto “i” tomado desde la pestaña “Areas FR”

Total AFR : es la suma de todas las áreas de la pestaña “Areas FR”.

FM_i : es la fracción molar del compuesto “i”.

Para cada compuesto se realiza el siguiente cálculo mediante la Ecuación 3-5:

$$\text{Compuesto}_i = \frac{FM_i}{\text{Suma Comp C}} \quad (\text{Ec. 3-5})$$

Donde:

FM_i : es la fracción molar del compuesto “i” tomada de la pestaña “FM”.

Suma Comp C : es la suma de todas las fracciones molares de la “Parte 1” de los compuestos que tienen carbono.

Para el cálculo de “at·gr C” se realiza la siguiente operación (Ecuación 3-6):

$$\text{at} \cdot \text{gr C} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot N_i \quad (\text{Ec. 3-6})$$

Donde:

y_i : fracción molar del compuesto “i” de la pestaña “FM”. Es decir, la fracción molar del compuesto “i” cuando solamente se tienen en cuenta los compuestos que tienen carbono.

N_i : número de átomos de carbono que tiene el compuesto “i”.

Los cálculos realizados para los dos tipos de cuantificación son similares, la principal diferencia es que en uno se realiza un reparto de átomos de carbono y en función de esto se calcula todo lo demás, mientras que en la otra se toma como válido el caudal de N_2 alimentado. Con este caudal de N_2 que se ve en el TCD se determina el caudal de CH_4 en el TCD. Igualando el caudal de CH_4 en el TCD con el del FID ya se conoce el caudal de CH_4 en el FID y a partir de este se calcula los ml/min de todos los demás teniendo en cuenta las áreas y los factores de respuesta.

- Cuantificación con carbono.

Para cuantificar de esta forma se calcula la distribución en átomos-gramos de carbono de cada compuesto. Dicha distribución se calcula con la Ecuación 3-7:

$$at. C_i = \frac{y_i \cdot N_i}{\sum_{i=1}^n y_i \cdot N_i} \quad (\text{Ec. 3-7})$$

Donde:

y_i : fracción molar del compuesto "i" de la pestaña "FM". Es decir, la fracción molar del compuesto "i" cuando solamente se tienen en cuenta los compuestos que tienen carbono.

N_i : número de átomos de carbono que tiene el compuesto "i".

Se calcula los caudales (ml/min) de cada uno de los compuestos además de la entrada y salida. Se diferencia entre los compuestos con y sin átomos de carbono.

- Compuestos con átomos de carbono (Ecuación 3-8).

$$Compuesto_i = \frac{at. C_i}{N_i} \cdot N^{IN} \quad (\text{Ec. 3-8})$$

Donde:

$at. C_i$: distribución de átomos-gramos de carbono del compuesto "i" tomada desde la pestaña "F. at C".

N_i : número de átomos de carbono del compuesto "i".

N^{IN} : caudal de átomos de carbono a la entrada.

El caudal de átomos de carbono a la entrada del sistema se calcula con la Ecuación 3-9:

$$N^{IN} = Q_{EtOH_{gas}} \cdot N^{\circ} \text{ atomos } C_{EtOH} \quad (\text{Ec. 3-9})$$

Donde:

$Q_{EtOH_{gas}}$: caudal de etanol gaseoso alimentado en ml/min.

$N^{\circ} \text{ atomos } C_{EtOH}$: número de átomos de carbono del etanol.

- Compuestos sin átomos de carbono (Ecuación 3-10).

$$Compuesto_i = \frac{FM_i}{FM_{CO}} \cdot Q_{CO} \quad (\text{Ec. 3-10})$$

Donde:

FM_i : fracción molar del compuesto "i".

FM_{CO} : fracción molar del CO.

Q_{CO} : caudal del CO tomado en la pestaña "Caudales ml/min".

Los caudales a la salida se calculan mediante las Ecuaciones 3-11 y 3-12.

$$Q_{Total}^{Salida} = \sum_{i=1}^n Q_i \text{ (Caudales ml/min)} \quad (\text{Ec. 3-11})$$

$$Q_{Productos}^{Salida} = Q_{Total}^{Salida} - (Q_{H_2}^{Salida} + Q_{N_2}^{Salida} + Q_{EtOH}^{Salida}) \quad (\text{Ec. 3-12})$$

Donde:

Q_{Total}^{Salida} : caudal total a la salida de cada cromatograma en ml/min.

$Q_i \text{ (Caudales ml/min)}$: caudal de salida del compuesto "i" tomado de la pestaña "Caudales ml/min".

$Q_{Productos}^{Salida}$: caudal total de productos a la salida de cada cromatograma en ml/min.

$Q_{H_2}^{Salida}$: caudal de hidrógeno a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

$Q_{N_2}^{Salida}$: caudal de nitrógeno a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

Q_{EtOH}^{Salida} : caudal de etanol a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

Los caudales másicos de cada compuesto en cada cromatograma se calculan con la Ecuación 3-13.

$$m_i = \frac{Q_i \cdot PM_i}{22,4 \cdot 1000} \quad (\text{Ec. 3-13})$$

Donde:

Q_i : caudal del compuesto “i” en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

PM_i : peso molecular del compuesto “i” en g/mol tomado desde la pestaña “Areas FR”.

m_i : caudal másico del compuesto “i” en g/min.

Los caudales másicos a la salida se calculan del mismo modo que los volumétricos mediante las Ecuaciones 3-14 y 3-15.

$$m_{Total}^{Salida} = \sum_{i=1}^n m_i (\text{Caudales } g/min) \quad (\text{Ec. 3-14})$$

$$m_{Productos}^{Salida} = m_{Total}^{Salida} - (m_{H_2}^{Salida} + m_{N_2}^{Salida} + m_{EtOH}^{Salida}) \quad (\text{Ec. 3-15})$$

Donde:

m_{Total}^{Salida} : caudal total a la salida de cada cromatograma en g/min.

m_i (Caudales g/min): caudal de salida del compuesto “i” tomado de la pestaña “Caudales g/min”.

$m_{Productos}^{Salida}$: caudal total de productos a la salida de cada cromatograma en g/min.

$m_{H_2}^{Salida}$: caudal de hidrógeno a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales g/min”.

$m_{N_2}^{Salida}$: caudal de nitrógeno a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales g/min”.

m_{EtOH}^{Salida} : caudal de etanol a la salida de cada cromatograma tomado desde la pestaña “Caudales g/min”.

Una vez realizados todos los cálculos mencionados anteriormente se calcula la conversión base (x_{base}), la conversión suma (x_{suma}) y las selectividades de cada uno de los productos obtenidos. La conversión base se calcula con los caudales de etanol a la entrada y a la salida de la planta como muestra la Ecuación 3-16, a diferencia de la conversión suma que utiliza los caudales de átomos de carbono, Ecuación 3-17. Ambos resultados de conversión deben ser parecidos para verificar que todo está funcionando correctamente.

$$x_{base} = \frac{Q_{EtOH}^{IN} - Q_{EtOH}^{OUT}}{Q_{EtOH}^{IN}} \quad (\text{Ec. 3-16})$$

Donde:

Q_{EtOH}^{IN} : caudal de etanol gaseoso alimentado en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

Q_{EtOH}^{OUT} : caudal de etanol gaseoso a la salida en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

$$x_{suma} = \frac{Q_C^{IN} - Q_C^{OUT}}{Q_C^{IN}} \quad (\text{Ec. 3-17})$$

Donde:

Q_C^{IN} : caudal de átomos de carbonos gaseosos alimentado en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

Q_C^{OUT} : caudal de átomos de carbonos gaseosos a la salida en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”. En este caudal no se tienen en cuenta los carbonos de etanol a la salida, es decir, solamente se tienen en cuenta los carbonos de los productos.

Los caudales de carbono usados en la ecuación anterior se calculan a partir de las Ecuaciones 3-18 y 3-19.

$$Q_C^{IN} = Q_{EtOH}^{IN} \cdot N^{at} C_{EtOH} \quad (\text{Ec. 3-18})$$

$$Q_C^{OUT} = \left(\sum_{i=1}^n Q_i (\text{Caudales ml/min}) \cdot N^{at} C_i \right) - Q_{EtOH}^{OUT} \cdot N^{at} C_{EtOH} \quad (\text{Ec. 3-19})$$

Donde:

Q_{EtOH}^{IN} : caudal de etanol gaseoso alimentado en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

$N^{at} C_{EtOH}$: número de átomos de carbono que tiene el etanol.

$Q_i (\text{Caudales ml/min})$: caudal del compuesto “i” en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

$N^{at} C_i$: número de átomos de carbono del compuesto “i”.

Q_{EtOH}^{OUT} : caudal de etanol gaseoso a la salida en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

Por último, la selectividad en base a los átomos de carbono se calcula a través de la Ecuación 3-20.

$$S_i = \frac{Q_i (\text{Caudales ml/min}) \cdot N^{at} C_i}{\sum_{i=1}^n Q_i (\text{Caudales ml/min}) \cdot N^{at} C_i} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3-20})$$

Donde:

$Q_i (\text{Caudales ml/min})$: caudal del compuesto “i” en ml/min tomado desde la pestaña “Caudales ml/min”.

$N^{at} C_i$: número de átomos de carbono del compuesto “i”.

Como se mencionó anteriormente la cuantificación con N₂ es exactamente igual que la de carbono, la diferencia se encuentra en la forma de calcular los caudales en ml/min, de ahí en adelante el resto de los cálculos se realizan de la misma forma. Los caudales de cada compuesto se calculan mediante la Ecuación 3-21:

$$Q_i = \frac{\frac{\text{Área}_i}{\text{ÁreasFR}_i(\% \text{ vol})}}{\frac{\text{Área}_{EtOH}}{\text{ÁreasFR}_{EtOH}(\% \text{ vol})}} \cdot \text{Área}_{EtOH}^* \quad (\text{Ec. 3-21})$$

Usar este tipo de cuantificación es útil para detectar problemas en la alimentación de N₂, ya que este es un gas inerte que no participa de la reacción por lo tanto se puede asumir que todo lo que se introduce es lo que sale, si esto no sucede será indicativo de que algo está fallando.

4 PROBLEMAS COMUNES

Las instalaciones a escala laboratorio están sujetas a muchas perturbaciones externas siendo común detectar anomalías en la operación de la planta. Las plantas del laboratorio cuentan con un sistema SCADA encargado de mantener ciertas variables en torno a un punto de consigna deseado, sin embargo, hay problemas que deben ser detectados y corregidos por el operador.

En este apartado se van a poner de manifiesto varios problemas comunes y el procedimiento a seguir para solucionarlo.

4.1 Pérdida del perfil de temperatura

En los reactores de síntesis catalítica uno de los factores más importantes es tener un buen control de la temperatura en el interior del reactor. En los reactores del laboratorio se dispone de un termopar tipo K multipunto con el que se mide la temperatura en tres puntos a lo largo del reactor. En función de la cantidad de catalizador que se cargue en el reactor se tendrá en uso más o menos puntos de medida, ya que la cantidad de catalizador afecta a la longitud del lecho catalítico. Durante la operación con ayuda de la pantalla de históricos del SCADA, se puede monitorizar el comportamiento de la temperatura.

Si se usan los tres puntos de medida las líneas de temperatura del SCADA deben ir lo más juntas posible, si esto no es así hay un problema con la distribución de temperatura en el interior del reactor. En el caso de que solo se esté usando un punto o dos, se debe observar dos líneas que van juntas y una separada (las correspondientes al lecho de CSi tendrán menor temperatura que las correspondientes al lecho catalítico).

Para solucionar el problema de perfil de temperatura es necesario colocar en los huecos que quedan entre el reactor y el horno un tapón de lana de roca. El tapón hará que la temperatura se mantenga más homogénea en el interior y además hace que le afecte menos las ráfagas de aire externo. Si se observa que un punto se calienta demasiado, hay que abrir un pequeño orificio en el lado opuesto al punto más caliente para favorecer la circulación del aire caliente.

En las plantas que usan hornos de tipo convectivo este problema no suele darse, ya que la circulación de aire caliente es constante y mantiene la temperatura de los puntos en el interior del reactor a la temperatura deseada sin problemas.

4.2 Condensaciones en la línea

Durante la operación es muy habitual detectar que los cromatogramas de manera esporádica muestran áreas mucho más pequeñas o mucho más grandes. Este fenómeno se debe a la generación de condensaciones de los productos de la reacción. Puede ser que, en un momento dado, entre una gota de líquido y se observe menos productos gaseosos (H₂, N₂, CO₂, CH₄...) y más productos líquidos (etanol, butanol...)

El principal motivo de este fenómeno es una mala calorifugación de las líneas o algún fallo en las resistencias eléctricas que mantienen las líneas calientes.

Lo primero que se debe hacer es comprobar que las resistencias están calentando, para hacer la comprobación se puede usar una sonda térmica. Una vez que se descarta la opción de que la resistencia no caliente, se mira si el calorifugado está bien hecho o hay zonas que quedan al aire. En el caso de que sea problema de calorifugado, simplemente se le pone otra capa de manta aislante y si el problema es de la resistencia, hay que mirar si le llega corriente a la resistencia o no. Si la corriente llega a la resistencia, y no calienta, hay que reemplazarla por una nueva.

4.3 Perdida del cero en la servo-válvula

Antes de comenzar cada ensayo es recomendable comprobar que la servo-válvula está funcionando correctamente, sin embargo, es posible que durante la operación de la planta la servo-válvula sufra un desajuste del cero. Cuando esto ocurre se observa un comportamiento inusual de la presión, ya que en un estado normal la presión es constante.

Si se observa que la presión disminuye y la servo-válvula está completamente cerrada, esto es indicativo de que ha perdido el ajuste del cero, sin embargo, antes es necesario comprobar que antes de la servo-válvula no existen fugas. Para comprobar que esto es así hay que cerrar la válvula de forma manual y observar si la presión sube. En el caso de que esto no suceda y el problema persista, se deberá a un deterioro del asiento. Para solucionar el problema con el asiento es necesario desmontar la servo-válvula y reemplazar el asiento por uno nuevo.

La servo-válvula es un elemento que está sometido a temperatura y esto provoca que las partes de su interior se deterioren. Es recomendable cada cierto tiempo desmontarla y comprobar que todo está bien.

4.4 Fallo en las válvulas del cromatógrafo

Los cromatógrafos del laboratorio cuentan con un juego de válvulas encargado de inyectar la muestra en diferentes columnas. Con estas válvulas se pueden experimentar varios problemas.

- Si se observa un fallo en la reproducibilidad de las áreas, esto puede deberse a un mal ajuste de las válvulas. Para solucionar este problema simplemente hay que comprobar que no existe fugas en las válvulas y que los tornillos de anclaje estén bien apretados.
- Si las áreas desaparecen a pesar de estar introduciendo muestra, esto puede deberse a las válvulas o a los detectores, por lo que es recomendable descartar en primer lugar que el problema sea el detector. Para ello se inyecta con ayuda de una jeringa muestra y de este modo se evita el paso de la muestra por las válvulas, si aparecen picos tras la inyección, el problema será de las válvulas. En la mayoría de los casos este problema es causado por un mal acoplamiento entre el actuador y la válvula.
- Por otro lado, se pueden ocasionar atascos en las válvulas, ya que los orificios son muy pequeños y cualquier partícula o sustancia que condense en la válvula puede obstruir el paso del fluido. Para solucionar este problema hay que desmontar la válvula y limpiarla con acetona o nítrico en el ultrasonido.

4.5 Interrupción del ensayo

Durante el transcurso del ensayo es muy probable que se produzcan fallos eléctricos o de alimentación, esto hará que se tenga que parar la operación y tras solucionar el problema volver a poner el ensayo en la condición en la que se encontraba antes del fallo. Para poder asegurar que el catalizador no sufre ningún tipo de daño o desactivación se deja la planta con un pequeño flujo de gas inerte (en las plantas del laboratorio se usa N_2).

Para devolver la planta al estado en el que se encontraba hay que seguir los pasos como si fuera un arranque. Durante los primeros cromatogramas es importante observar si se ha producido algún cambio en conversión o selectividades, de este modo se sabrá si el catalizador ha sufrido daño o no.

El sistema SCADA cuenta con unas condiciones de seguridad adaptadas a la producción de butanol y alcoholes superiores, sin embargo, algunas de estas medidas de seguridad funcionan también con otros procesos.

4.6 Fallo en la alimentación de aire y helio al cromatógrafo

Si se produce un fallo con el compresor de aire, el cromatógrafo de gases no podrá funcionar y mostrará un error en pantalla, ya que el aire es necesario para las llamas de los detectores FID. Este mismo error lo

mostrará si deja de llegar He al cromatógrafo, ya que este es el encargado de arrastrar la muestra hacia las columnas.

Lo primero que hay que hacer cuando se tenga este error es comprobar que el aire y el He están llegando hasta el cromatógrafo. En el caso en el cual los gases estén llegando correctamente habrá que reestablecer los flujos de dichos gases con ayuda del panel de control de propio cromatógrafo. Si al hacer esto el error no desaparece es aconsejable probar a cerrar el programa de Agilent online y el cromatógrafo de gases. Si tras reiniciar el cromatógrafo el error persiste, habría que comprobar que las columnas no estén rotas y que no haya fugas en las tuberías por la que circulan estos gases.

4.7 Fallo en la impulsión de la bomba

En ciertas ocasiones se puede observar problemas en la alimentación de la bomba. El problema normalmente viene relacionado por la aparición de burbujas.

Durante el transcurso de los ensayos es muy habitual rellenar el tanque de almacenamiento de reactivo líquido, este proceso se hace con ayuda de una jeringa y al introducir el producto se forman burbujas en el interior del tanque. Estas burbujas al poner de nuevo en marcha la bomba hacen que el flujo no circule como se desee.

Para evitar los problemas con las burbujas, es recomendable que cada vez que se recargue el tanque de productos líquidos, se realice una purga para forzar la expulsión de dichas burbujas al exterior del sistema.

4.8 Fallo en la descarga de condensados

En la planta, los condensados se recogen en un equipo que cuenta con un pequeño depósito para almacenar dichos condensados. Para la cuantificación los condensados se recogen en una botella de vidrio. En algunas ocasiones se observa que no se puede recoger todos los condensados que hay en el condensador. La solución a esto es directamente desconectar la llave de corte y verter directamente el contenido del depósito. Si durante la operación se observa algún descuadre en los condensados recogidos, podría ser este un posible motivo de dicho problema.

4.9 Atasco de la jeringa del cromatógrafo

Las jeringas que se usan para inyectar muestras líquidas en el cromatógrafo a veces sufren de atascos. Estos atascos son producidos a causa de pequeños trozos de goma procedentes del septum (parte del inyector del cromatógrafo) que se quedan en el interior de la aguja. Se detectará el atasco si al tomar un poco de muestra y verterla sobre un papel este no se moja. Este fenómeno es difícil de ver de manera visual, sin embargo, al intentar introducir muestra en el cromatógrafo no aparecerán los picos.

Para poder solucionar este problema se usa una jeringa de insulina (aguja muy fina) y se atraviesa con ella un septum de goma para que haga de sello. A continuación, se toma con jeringa una buena cantidad de acetona, se retira el embolo de la aguja y se introduce la acetona generando presión. Por último, se vuelve a introducir el embolo y se comprueba si se ha desatascado, en el caso de que siga atascado se repite el proceso.

Para evitar problemas con estas agujas, es recomendable lavarlas muy bien con acetona antes y después de su uso.

REFERENCIAS

- [1] Web Oficial de las Naciones Unidas (5 de febrero de 2023). *El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible*. <https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible>
- [2] Núñez García, M^a JoséM; García Triñanes, Pablo; *Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel* http://www.enciga.org/files/boletins/61/biocombustibles_bioetanol_y_biodiesel.pdf
- [3] Portillo Crespo, María de los Ángeles; 2017; Tesis doctoral: “*Estudio experimental y modelado de la cinética de catalizadores basados en sulfuro de molibdeno para la síntesis de etanol*”; Universidad de Sevilla, Vicerrectorado de Postgrado y Doctorado
- [4] Diéguez García, José L.; 2015; Trabajo fin de carrera: “*Estudio experimental para la producción de butanol a partir de etanol*”; Grupo de Bioenergía de la Universidad de Sevilla
- [5] Web Oficial de Agilent (19 de febrero de 2023) https://www.agilent.com/?gclid=CjwKCAiA3pugBhAwEiwAWFzwdehJcXDzckzeo42dtGV4rHe9QQGFgKRDm6e7K3z73uGpE06OGz4f4xoCBw0QAvD_BwE&gclsrc=aw.ds

