

CAPÍTULO 4. PROCESO EXPERIMENTAL: MATERIAL Y MÉTODOS.

4.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describe la instalación de reactor fluidizado burbujeante (BFB) construido a escala de laboratorio (bench scale). Se razona la elección del tipo de reactor de entre las diferentes posibilidades, su diseño y dimensionado. Se dan las características del resto de equipos que completan la instalación, tales como los empleados en suministro y análisis de gases, calentamiento de estos y del equipo, control de variables, enfriamiento de gas, captación de finos, etc.

4.2. CONSIDERACIONES SOBRE LA ELECCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

Para la desulfuración regenerativa de gases combustibles, se pueden distinguir dos tipos de operación: Continua o discontinua. Se discuten a continuación algunos conceptos relacionados, que se han tenido en cuenta para optar por una determinada clase de reactor y modo de operación.

OPERACIÓN DISCONTINUA.

Se emplea en reactores de lecho fijo. El gas se alterna entre dos reactores, en uno se realiza la absorción, mientras en el otro se regenera el sorbente. Entre estas etapas se han de purgar con gas inerte. El tamaño de las partículas ha de ser relativamente grande para permitir una suficiente velocidad del gas a su través (5-15 mm), con baja pérdida de carga. Las principales ventajas de este tipo de operación son:

- El diseño es relativamente simple.
- Se obtiene fácilmente un flujo pistón, con equilibrio termodinámico.
- La atrición del sorbente es limitada.
- No se requiere sistema de transporte del sólido.

Las desventajas son:

- El sistema de válvulas requerido para la alternancia de los gases es de alto coste.
- Se ha de tener cuidado de no mezclar los gases combustible y de regeneración, especialmente cuando se emplea oxígeno como agente regenerante.
- La transferencia de calor es deficiente.
- Los materiales de construcción están expuestos a ciclos térmicos y de ambiente químico (oxidante/reductor), lo que limita el tiempo de vida, y ello representa un coste extra.
- Es imposible eliminar los finos (sólido) producidos, o suministrar sorbente fresco al reactor, sin interrumpir el proceso.
- Existe limitación a la velocidad de reacción por difusión en los poros del sólido, debido al gran tamaño del sólido.
- Los cambios de temperatura y presión entre ciclos de absorción-regeneración no son fáciles de realizar.

Debido a estas desventajas, la investigación se decanta por emplear procesos continuos, en los que las etapas de absorción y de regeneración se llevan a cabo en recipientes separados, entre los que se hace circular el sólido sorbente.

OPERACIÓN CONTINUA.

Este modo de operar evita las desventajas anteriores, pero presenta una nueva, la de que el sólido ha de ser mecánicamente resistente, y ha de cumplir además una serie de requisitos en cuanto a forma y tamaño.

Se consideran dos tipos de reactores en esta clase: de lecho móvil a contracorriente y de lecho fluidizado.

REACTOR FLUIDIZADO DE BURBUJAS.

El gas que entra en un lecho fijo por la parte inferior, a través de un distribuidor, sufre una pérdida de presión al atravesar el lecho de partículas, que aumenta con la velocidad, hasta llegar a igualar el peso de las mismas. Esto es el inicio de la fluidización. Un incremento posterior de esta velocidad causa que el lecho de partículas se expanda. Inicialmente esta expansión es homogénea, pero a una cierta velocidad, empiezan a aparecer burbujas de gas. El comportamiento de la fluidización depende de las propiedades físicas de la fase sólida y gas.

En general las principales características de los lechos fluidizados son:

- El sólido está muy bien mezclado, lo que causa homogeneidad de temperatura y buena transferencia de calor.
- El gas a la salida del reactor mantiene una concentración constante si se consigue una buena recirculación del sólido.
- La dispersión axial en la fase gas es considerable. Pero la utilización de varias etapas en serie permite que se alcance la concentración de salida que se desee.
- El diámetro de las partículas ha de estar con preferencia entre 0.05 y 0.5 mm, con lo que la difusión en los poros del sólido no tiene un papel tan importante como en el lecho fijo. Sin embargo la transferencia de masa del gas de las burbujas a la fase emulsión puede ser ahora limitante. En tal caso, la división en varias etapas de la altura del reactor, puede facilitar el que las burbujas se mantengan de pequeño diámetro, y con ello mejorar esta resistencia, al incrementarse la superficie de intercambio burbuja-emulsión. Una disposición en etapas se ha mostrado en la figura 3.9.
- La erosión de la pared del reactor, así como la atrición de las partículas son superiores a las que se dan en los lechos fijos.

Existen una serie de conceptos avanzados en fluidización, tales como el uso de reactores fluidizados turbulentos (TFB) o circulante (CFB).

El régimen de turbulencia se alcanza cuando se incrementa adicionalmente la velocidad del gas. La segregación en dos fases, burbuja y emulsión, se reemplaza por una sola fase más homogénea en cuanto a la distribución de sólido. Un TFB puede ser una buena opción en caso de regenerar con aire, por los elevados coeficientes de transferencia de calor que presenta.

Los reactores CFB se operan a velocidades del gas todavía superiores a las de los TFB. Se diseñan para una gran circulación de sólidos, a través de captadores ciclónicos, y retorno del sólido a la parte inferior del lecho. Presentan cierta segregación transversal pared-centro. Es una buena opción para la etapa de absorción, ya que permite el flujo pistón del gas junto con elevadas velocidades del mismo, lo que resulta en diámetros de reactor reducidos.

REACTOR DE LECHO MÓVIL EN CONTRACORRIENTE. (MB)

Puede ser descrito como un reactor de lecho fijo en el que los sólidos descienden lentamente (figura 2.4). Dependiendo de la dirección de la corriente de gas, se pueden distinguir tres tipos: cocorriente, contracorriente o flujo cruzado. El de contracorriente es preferible en el caso de reacciones gas-sólido en las que el equilibrio termodinámico juega un importante papel.

Como en el de lecho fijo las partículas de sólido han de tener un tamaño más bien grande (5-15 mm) para permitir una velocidad del gas relativamente elevada con poca pérdida de carga.

Algunas de las características de este tipo de reactor son:

- Sólo hay una dispersión axial limitada en la fase sólida.
- Buen flujo pistón en la fase gas.
- La difusión en los poros del sólido puede limitar la velocidad de reacción en las cinéticas rápidas, debido al tamaño relativamente grande de las partículas. La transferencia de masa externa gas-sólido no es normalmente una limitación.

- Dependiendo de la velocidad de transporte de sólido, la erosión y la atrición pueden ser bajas.
- Durante las reacciones exotérmicas se pueden dar distribuciones no homogéneas de la temperatura, con puntos calientes, debido a lo limitado de la mezcla en ambas fases.
- Los elementos de refrigeración son de aplicación reducida en los MB debido a los pequeños coeficientes de transferencia de calor. Además estos sufren elevados esfuerzos mecánicos y tienden a restringir el paso del sólido.

COMPARACIÓN DE LOS DIFERENTES REACTORES.

Se comparan cualitativamente los de tipo de burbujeo con los de lecho móvil en contracorriente, para su aplicación como absorbedores y regeneradores en un proceso continuo de desulfurización por absorción a alta temperatura.

Durante la absorción, el flujo pistón de la fase gas es deseable para lograr una elevada purificación del mismo. Este flujo pistón se tiene en los reactores de tipo MB y CFB, mientras que los BFB (y TFB) muestran una considerable dispersión axial. Sin embargo, el carácter de pistón puede acentuarse en los BFB mediante el uso de varias etapas.

En un lecho móvil a contracorriente, el poder calorífico del gas se altera debido a que la reacción shift se lleva a cabo sobre la parte oxidada del sorbente. En los BFB y TFB, la parte externa de las partículas se sulfida rápida y homogéneamente gracias a la mezcla completa en que se encuentra el sólido. Por tanto la reacción shift ocurrirá en menor medida en estos reactores.

Para las reacciones altamente exotérmicas, los reactores fluidizados son preferibles, debido a la homogeneidad de temperaturas. Los TFB pueden ser por lo mismo más apropiados.

Para regeneraciones moderadamente exotérmicas (con concentraciones de oxígeno diluidas), el tipo de reactor no tiene tanta importancia en cuanto a la temperatura. Los BFB y los MB pueden ambos ser válidos.

En conclusión un reactor BFB dividido en etapas, o un CFB pueden ser utilizados como absorbentes, para reacciones de absorción de alta o moderada exotermicidad, mientras que un BFB o TFB puede ser aplicado como regenerador. Los MB pueden emplearse como absorbedores o regeneradores, pero con la posibilidad de puntos calientes.

4.3. BASES DE DISEÑO DEL EQUIPO DE REACCIÓN DE LABORATORIO.

Además de los condicionantes del apartado anterior para tamaños industriales, en los de escala de laboratorio se han de tener en cuenta los siguientes:

- El objetivo de buscado con esta instalación a escala de laboratorio es que posibilite realizar pruebas de reacción gas-sólido en las condiciones de presión y temperatura apropiadas, que permitan obtener resultados extrapolables a mayor escala.
- Lecho fijo: Es el de más fácil diseño, construcción y manejo. Pero presenta el inconveniente de la falta de homogeneidad de temperatura.
- Lecho móvil: Su operación a esta escala es complicada. Asegurar una velocidad de descenso de sólido de pequeña magnitud y continua, requiere del uso de elementos mecánicos móviles, tales como tornillo sinfin, etc., que no operan bien a alta temperatura si no están refrigerados, esto es encamisados, con motores independientes para la entrada y la descarga, y con regulación acoplada, y con las tolvas de sólido también presurizadas. La dificultad de conseguir todo esto en un tamaño reducido descarta esta posibilidad. Tiene además los inconvenientes del lecho fijo en cuanto a la temperatura.
- Lecho fluidizado: Su operación en discontinuo no presenta problemas. La temperatura interior es homogénea siempre que el tamaño sea suficiente para que se pueda asegurar la formación de suficientes

burbujas, esto es que el diámetro y la altura del lecho permitan que se encuentre agitado por la población de burbujas de gas ascendentes.

- Lecho turbulento/circulante: Es factible conseguir la circulación de las partículas del sólido arrastrado por una corriente de gas, captarlo por un ciclón y retornarlo, en un equipo a pequeña escala. La dificultad en este caso estriba en conseguir un buen control de la hidrodinámica, dado que siendo alta la velocidad del gas, las partículas que forman el lecho pueden ser arrastradas rápidamente, vaciándose de sólido en pocos segundos con que sólo haya un pequeño mal funcionamiento puntual del ciclón o del retorno.

Finalmente se ha optado por la construcción de un BFB a presión, que opere en discontinuo, a alta presión y temperatura, y de un CFB, a alta temperatura y presión atmosférica, con tubos de cuarzo, que permiten un control visual de la hidrodinámica, para su operación también en discontinuo, aunque por motivos de limitación de presupuesto, las pruebas se realizarán en el BFB casi exclusivamente.

Las reacciones químicas a llevar a cabo son de dos tipos, y se llevan a cabo cíclicamente:

- 1) Absorción sobre sólido del H₂S contenido en el gas de alimentación a alta temperatura y presión.
- 2) Regeneración oxidativa del sorbente.

4.3.1. COMPOSICIÓN DE LOS GASES EMPLEADOS.

Esta composición condiciona las propiedades físicas del gas tales como densidad y viscosidad, cuya determinación es necesaria para los cálculos hidrodinámicos, y para prever el equipo de suministro de alguno de sus componentes al sistema.

En el proceso de absorción inicialmente estaba previsto ensayar hasta cuatro tipos de gases (tabla 4.1). Como queda patente en el capítulo 2, las reacciones gas-sólido y gas-gas que tienen lugar están condicionadas por el nivel reductor del gas, la presencia de agua, de contaminantes, etc., por lo que se hace imprescindible usar composiciones reales o cercanas a ellas. Cada uno de los gases es representativo del gas de salida de un proceso diferente de gasificación, escogidos entre los que pueden ser objeto práctico de aplicación del método de limpieza de gas ensayado en esta tesis:

Tabla 4.1. Composiciones de gas factibles de empleo como alimentación al reactor de absorción.

% vol	ELCOGAS	HTW Air Blown	Topping Cycle (BCRE)	Gas Básico (base seca)
CO	66	18	16	19
CO ₂	4	10	8,5	11
H ₂	20	18	15	19
CH ₄	-	-	2,2	1
N ₂	9	46	43	50
H ₂ O	-	7	15	
NH ₃	-	0,5	0,2	
HCl	-	0	0,05	
H ₂ S	1	0,4	0,05	
COS	-	0,02	0,005	
M _w	23,17	24,04	23,66	24,72

Por razones de coste, los ensayos se redujeron finalmente a dos tipos, el de Topping Cycle de CTDD-British Coal y el ELCOGAS (planta de Puertollano). El gas seco se mezcla posteriormente con la cantidad de vapor necesaria que, eventualmente, puede contener amoníaco o ácido clorhídrico.

Tabla 4.2. Composición de los gases simulados

% vol	ELCOGAS		Topping Cycle	
	base húmeda	base seca	base húmeda	base seca
CO	56	62,2	16	18,9
H ₂	20	22,2	15	17,7
CO ₂	4	4,4	8,5	10,0
N ₂	9	10,0	45,2	53,3
H ₂ S	1	1,1	0,05	0,06
H ₂ O	10		15	
NH ₃	-		0,2	
HCl	-		0,05	

Inicialmente se ha intentado conseguir la composición de estas mezclas de gas construyendo un sistema de botellas de componentes puros, que se mezclarían en las proporciones adecuadas midiendo las cantidades de cada uno de ellos por medio de caudalímetros máscicos, para pasar a un tanque de mezcla. La realización práctica resulta excesivamente cara, por lo que se optó por la adquisición de las mezclas ya hechas a un suministrador industrial.

Estos gases manufacturados por Abelló-Linde se suministran en botellas a presión con una capacidad unitaria aproximada de entre 8 y 10 Nm³ (273 K y 101,3 kPa). Cada botella con su correspondiente certificado de composición.

En los gases que contienen agua y amoníaco, se añaden estos componentes en la propia instalación por bombeo de líquido y posterior vaporización. Se utilizan soluciones amoniacaes de composición controlada preparadas por dilución de soluciones concentradas de hidróxido amónico.

Regeneración:

Se utilizan mezclas de nitrógeno, oxígeno y vapor de agua en proporciones especificadas. El agua se añade en estado líquido mediante una bomba dosificadora, y se vaporiza en los calentadores previos al equipo de reacción.

4.3.2. SÓLIDO.

El sólido empleado (titanato de cinc) en las pruebas experimentales ha sido desarrollado, tal como se especifica en el capítulo 2, en Research Triangle Institute, Morgantown (USA), y ha sido cedido en virtud de un acuerdo de investigación con la CECA, a través del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) en Madrid.

Tamaño.

El sólido muestra la distribución de tamaños siguiente, obtenida con tamices de la serie UNE 7050 mediante vibración mecánica.

Tabla 4.3. Granulometría de partículas de titanato de zinc de RTI.

<i>D_{pi}</i>	<i>Peso</i>	<i>% Peso</i>	<i>% Acumulado</i>	<i>X_i/D_{pi}</i>
40	2.6126	1.19	1.19	0.000298222
90	15.1746	6.93	8.12	0.000769841
112.5	17.4902	7.99	16.11	0.000709854
162.5	66.1191	30.19	46.30	0.001857805
225	33.5441	15.32	61.61	0.000680707
325	63.4182	28.96	90.57	0.000890958
450	20.656	9.43	100.00	0.000209585
	219.0148	100		

El diámetro medio resultante es $184.60 \cdot 10^{-6}$ m.

Como se observa en la figura 4.1, la distribución de tamaños difiere de una distribución normal. Esta particularidad, de la que se desconoce la causa, no se cree que sea deliberada, ya que no presenta justificación para mejorar la fluidizabilidad, y tampoco en cuanto a facilitar o reducir el tiempo de reacción. Puede ser efecto de la mezcla de dos poblaciones de partículas, cuyos correspondientes máximos quedan reflejados en la figura.

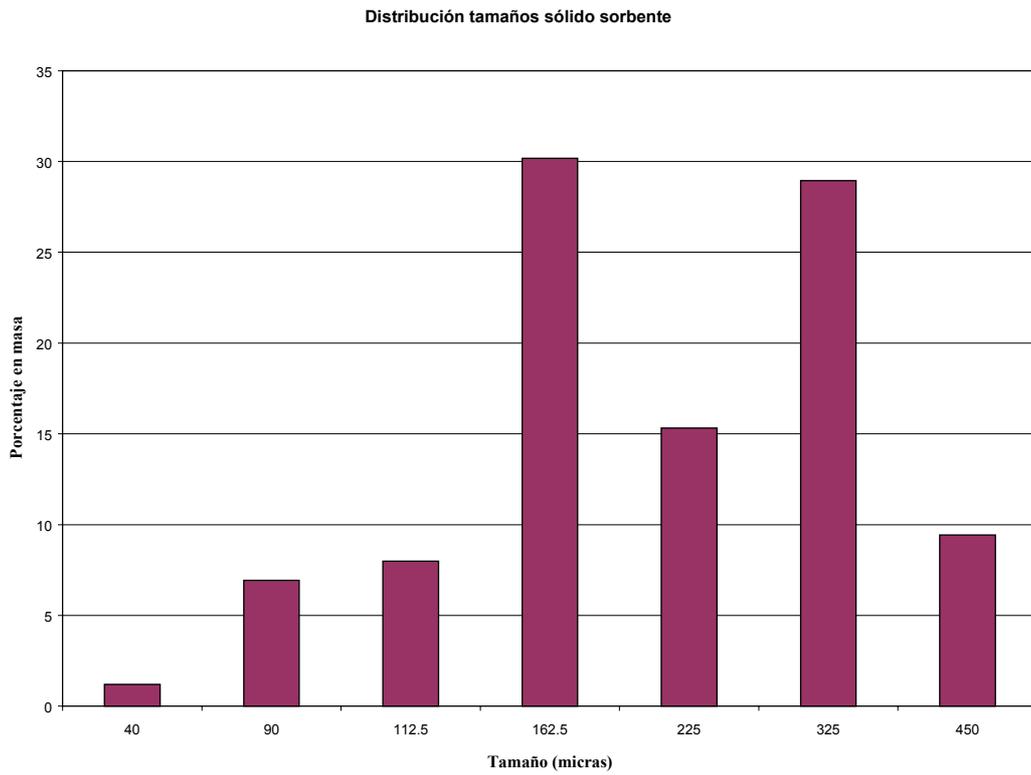


Figura 4.1. Distribución de tamaños del sorbente sólido RTI.

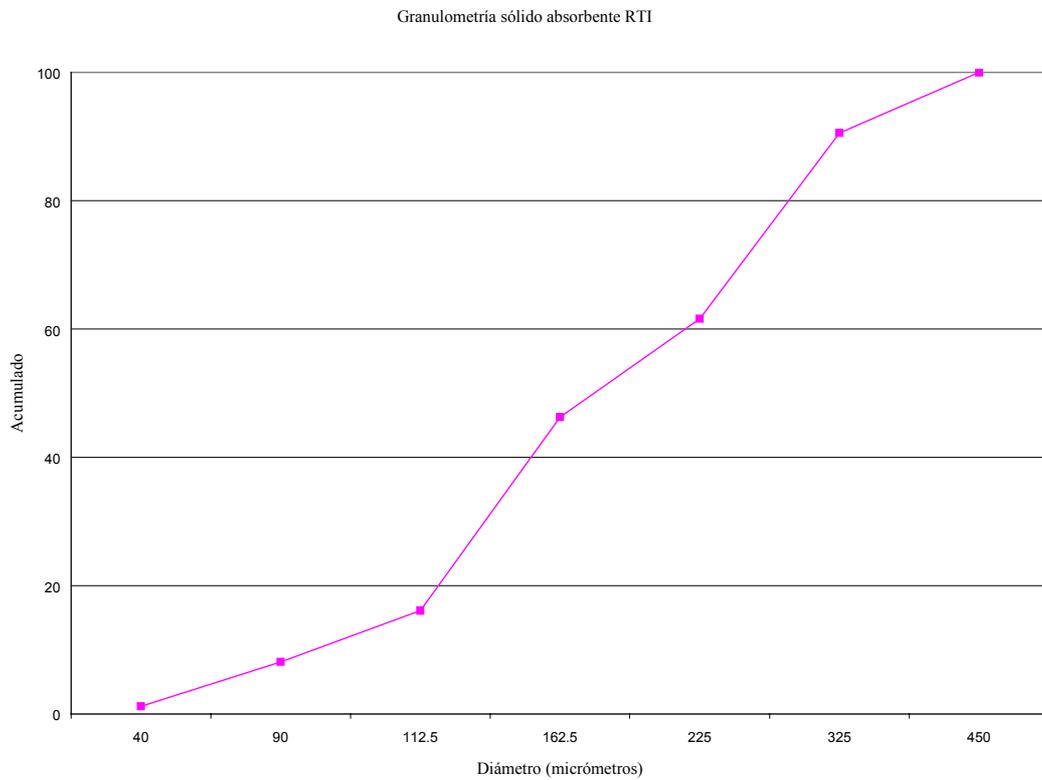


Figura 4.2. Distribución acumulada de tamaños del sorbente sólido RTI.

Porosimetría de Hg y densidades.

La determinación del volumen de poros y la distribución de tamaños de poro se ha realizado mediante el analizador Micromeritics Pore Sizer 9300. La muestra se somete a vacío hasta una presión adecuada tras lo cual es sumergida en mercurio. El mercurio entonces es forzado a introducirse en los poros aplicando presiones crecientes. La intrusión de mercurio es inversamente proporcional a la presión ejercida, esto permite una medida de la distribución de tamaños de poro comprendidos entre 10 y 0.006 micrómetros.

Mediante porosimetría de Hg es posible determinar también la densidad aparente, determinando el volumen que ocupa la muestra por diferencia de volumen de mercurio y del volumen del penetrómetro previamente calibrado. Se ofrecen dos resultados: la densidad aparente global (bulk) y la densidad aparente esquelética. La primera de ellas se obtiene a partir de los volúmenes ocupados por la muestra y por el mercurio a una determinada presión de llenado, la cual se especifica en los listados de resultados. La segunda densidad se obtiene eliminando del volumen total de la muestra el volumen de intrusión a una presión máxima de 2000 Bar.

Se ha determinado también la densidad aparente, pesando un volumen de sorbente en una probeta.

Por último se ha hallado la densidad real o picnométrica con He en un analizador Micromeritics Accupyc 1330.

Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de los parámetros para el sólido sorbente RTI.

	<i>Media</i>	<i>Desviación tipo</i>
Volumen de intrusión (cc/g)	0.21	(0.012)
Área de poro (m ² /g)	8.93	0.25
Diámetro medio de poro (micras)	0.0934	
Densidad partícula (cc/g)	2.40	(0.14)
Porosidad (%)	50	
Densidad real (cc/g)	4.80	0.0006
Densidad aparente de lecho (cc/g)	1.44	0.04
Relación Zn/Ti	1.52	
Capacidad absorbente (g S/100 g)	21.35	
% Zn	43.5	
% ZnO	54.142	

4.4. SUMINISTRO DE GASES.

La alimentación del reactor consiste en gas simulado con cantidades variables de vapor de agua (absorción) o bien mezcla de oxígeno/nitrógeno (regeneración). Las mezclas de gases (base seca) se suministran en botellas a alta presión desde el parque de botellas situado, por motivos de seguridad, en la planta baja del edificio. Desde allí parten dos líneas de suministro, figura 4.4, estando derivada una de ellas hasta el laboratorio donde se encuentra la termobalanza. Un sistema de válvulas de conmutación permite suministrar gas simulado (CO , H_2 , CO_2 , N_2 , etc.) o bien mezcla O_2/N_2 por cualquiera de las dos líneas. También se contempla la posibilidad de purgar ambas líneas con nitrógeno.

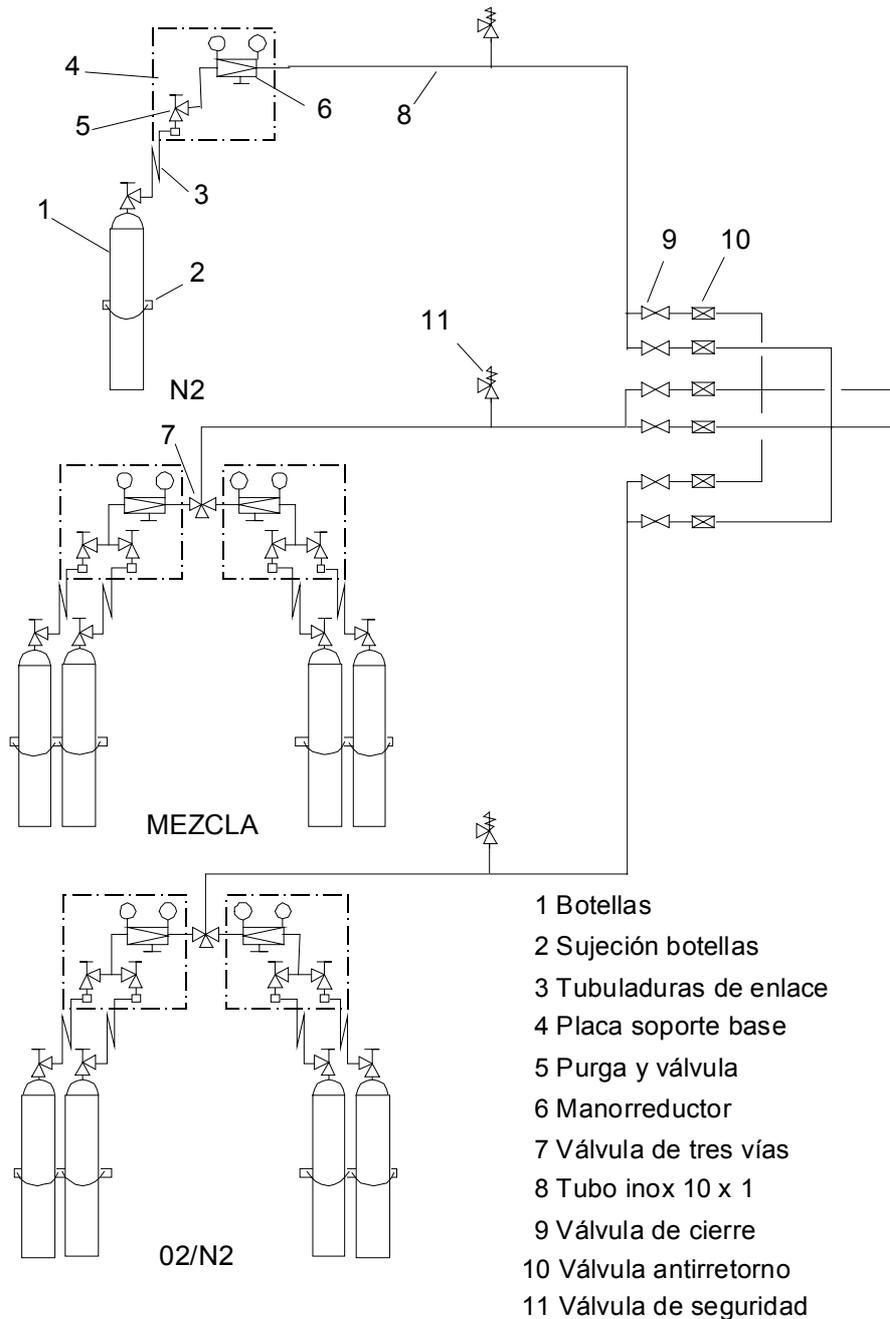


Figura 4.3. Esquema de la estación de suministro de gases.

4.5. MEDICIÓN DE CAUDAL Y PRESIÓN.

En el laboratorio, las dos líneas de suministro entran en un sistema de medición compuesto por cuatro caudalímetros másicos. Los correspondientes transductores y su sistema de conmutación van montados sobre una placa de acero. Dos medidores están calibrados para aire y dos para gas simulado. Cada tipo de gas cuenta con dos transductores, uno de bajo rango (0-30 NI/min) y otro de alto rango (10-100 NI/min). El sistema de válvulas confiere la máxima flexibilidad ya que puede alimentarse cualquier tipo de gas a dos reactores desde cualquiera de las dos líneas de suministro.

Los transductores de caudal se conectan a un visualizador digital donde se efectúa la lectura. Esta puede corregirse en función del calor específico del gas si su composición fuese diferente de la especificada para la calibración.

La salida de los transductores está conectada a sendos manorreductores. Utilizando el manorreductor y las válvulas de microrregulación situadas abajo del reactor, se ajusta la presión y el caudal de gas.

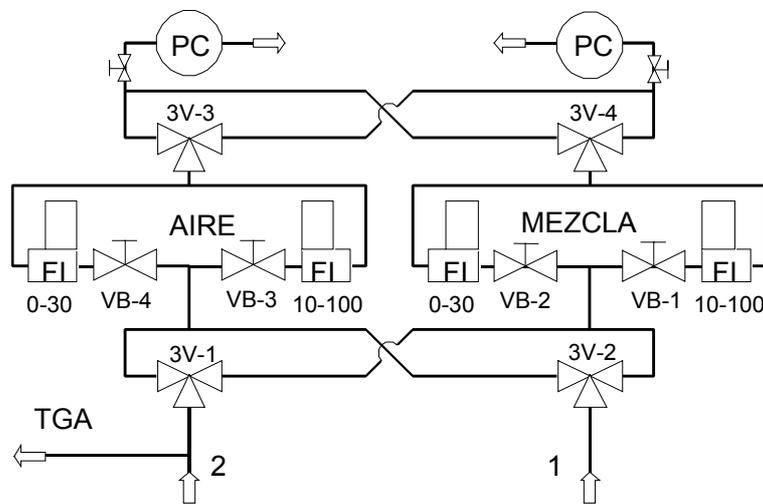


Figura 4.4. Sistema de distribución y control de gases en la placa de maniobra.

El gas accede por cualquiera de las dos líneas de suministro desde el parque de botellas. Según sea aire o mezcla de gas que simula la composición del gasificador, se deriva por una de las válvulas de 3 vías hacia el medidor de caudal. Cada medidor corresponde a un rango de caudales. El flujo de gas procedente del medidor se deriva hacia el reactor 1 ó 2 según convenga en cada momento, a través del correspondiente manorreductor.

4.6. CALEFACCIÓN.

Antes de entrar en el reactor, el gas se calienta hasta la temperatura de operación en dos etapas: Calentador y sobrecalentador. El calentador, figura 4.9, consiste en un bloque de duraluminio donde se alojan tubos en U y resistencias térmicas. La temperatura de salida del gas se controla (entre 300 y 400 °C) por medición con un termopar tipo K conectado a un controlador. Este actúa sobre las resistencias (blindadas) a través de un relé de estado sólido.

El sobrecalentador consiste en un serpentín colocado justo debajo del reactor. Tanto el sobrecalentador como el tubo del reactor están recubiertos por resistencias de Cr-Ni con perlinas cerámicas. El control del sobrecalentador se lleva a cabo con un controlador de voltaje y la sonda situada a la entrada del reactor. El control de las resistencias del reactor se lleva a cabo mediante controlador PID y lectura de la temperatura de la pared del mismo.

La base del reactor dispone también de un sistema de control de temperatura con resistencias para compensar las pérdidas de calor.

4.7. ALIMENTACIÓN DE AGUA, AMONÍACO Y HCL.

El gas procedente de gasificación de carbón contiene vapor de agua, amoníaco y eventualmente HCl. Para simular este gas se añaden cantidades variables de estos componentes a la mezcla de gases base seca. La alimentación se efectúa en fase líquida a través de una bomba dosificadora. El caudal de agua es función del contenido de humedad deseado y del caudal de gas que entra en el reactor. La concentración de amoníaco o HCl disueltos en agua se fija en función de las relaciones de concentraciones de ambos componentes en el gas que se desea simular. La solución se evapora y recalienta en calefactor de gases antes de mezclarla con la corriente principal.

4.8. TOMA DE MUESTRAS.

Se disponen tres derivaciones (inicialmente de acero inoxidable ANSI 316, después sustituidas por teflón) en la línea principal para enviar una pequeña corriente de gas al cromatógrafo de gases. Una de las derivaciones está situada en la entrada del reactor y las otras dos en la salida. La primera permite comprobar si la composición del gas simulado es la correcta. Las situadas a la salida tienen como objeto el análisis de los componentes de azufre para evaluar la eficacia del sorbente y permitir el seguimiento del ciclo de absorción/regeneración. Una de las líneas se utiliza para el análisis de H₂S en la absorción y la otra para análisis de SO₂ en la regeneración. Se pretende así evitar al máximo las interferencias que pueden producirse en la línea de toma de muestras al tener alternativamente una atmósfera reductora y oxidante en presencia de azufre.

Todas las líneas cuentan con la correspondiente válvula de control y un sistema de trazado con resistencias eléctricas para evitar la condensación de agua. En la línea situada a la salida del reactor se ha dispuesto un filtro para evitar el arrastre de sólidos hacia el cromatógrafo. El sistema de toma de muestras se describe en detalle en el apartado de sistemas de análisis.

4.9. VENTEO DE GASES.

Como los gases de salida del reactor son fuertemente tóxicos e inflamables, se descargan a la atmósfera a través de dos quemadores (tipo Bunsen para gas de síntesis). Previamente se eliminan los sólidos arrastrados mediante un pequeño ciclón y un filtro. El ciclón trabaja en la zona de alta presión por lo que es deseable que su temperatura no sea muy elevada. Para enfriar los gases se utiliza un doble tubo refrigerado por agua.

4.10. SISTEMA DE SEGURIDAD.

Se han dispuesto válvulas antirretorno en las líneas de gases para evitar que los gases calientes puedan retroceder hacia los manorreductores o la bomba de alimentación. Se han instalado dos válvulas de seguridad para evitar sobrepresiones en las líneas y en el reactor. Una de ellas está situada antes del calefactor, evitando posibles problemas debidos a la obturación del reactor. La segunda válvula, a la salida del reactor protege al propio reactor de sobrepresiones debidas a la obturación del filtro o a una mala operación. Junto al cromatógrafo se ha instalado un detector de CO con alarma ajustable y un rango de medición entre 1 y 100 ppm.

4.11. DISEÑO DEL REACTOR

El reactor está formado por barra perforada (inicialmente de acero austenítico ANSI 316L, figura 4.7.b, y una segunda versión de reactor en acero refractario especial AVESTA 253 MA, figura 4.7.c) de 70 mm de diámetro exterior y 50 mm de diámetro interior. La barra tiene dos bridas soldadas con las que se une al cuerpo superior y al inferior. Este último contiene el distribuidor de gas. El esquema y los detalles de construcción se muestran en las figuras 4.5, 4.6, y 4.7.a.

La tabla 4.5 resume las bases de diseño.

Tabla 4.5. Bases de diseño del reactor de lecho fluido a presión

Temperatura de diseño		700 °C
Presión de diseño		40 bar
Caudal de gas		6 Nm ³ /h
Gases	absorción	CO, H ₂ , CO ₂ , N ₂ , H ₂ S, NH ₃ , HCl
	desorción	O ₂ , N ₂ , SO ₂
Tamaño de sólido		entre 0.1 y 0.4 mm
Densidad efectiva del sólido		1500 kg/m ³
Altura del reactor		0.5 m

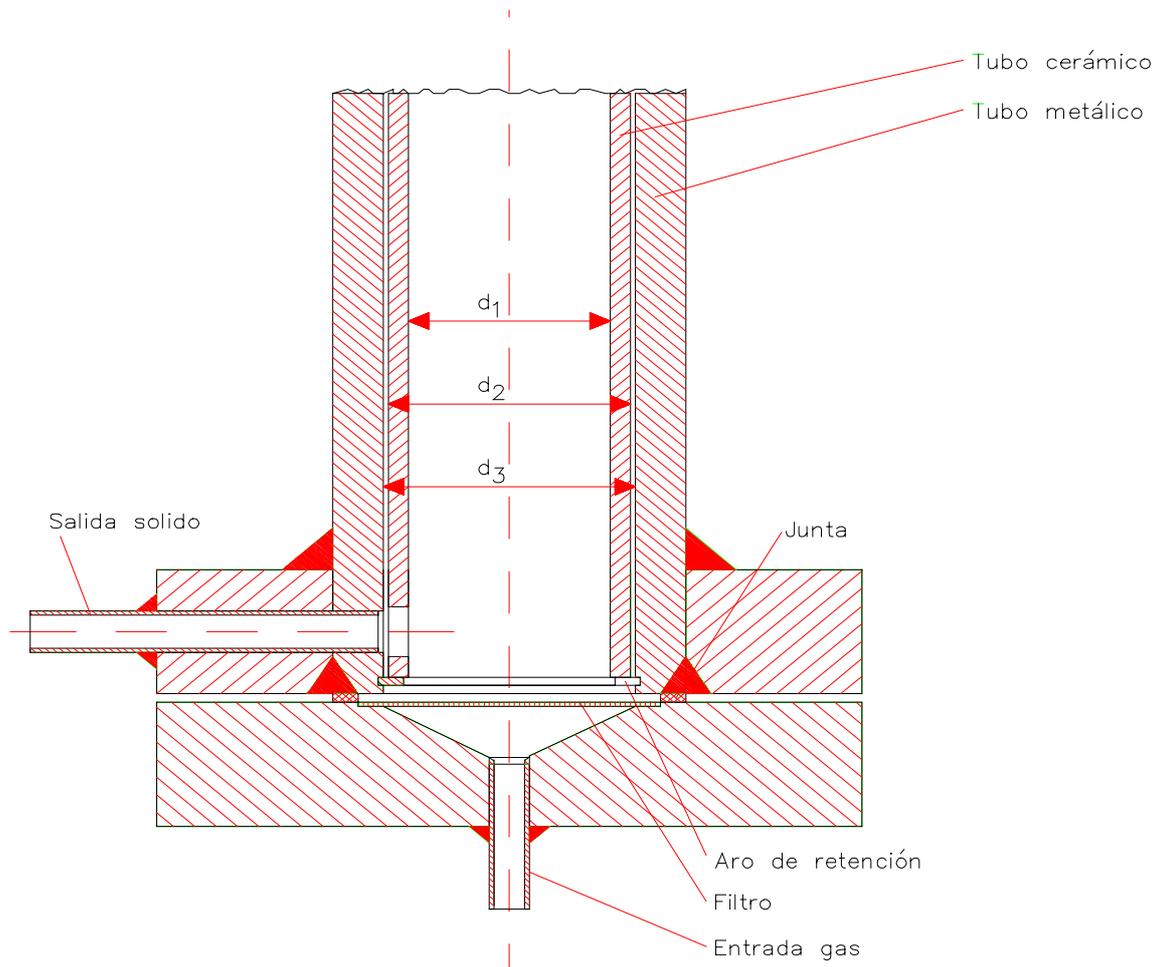


Figura 4.5. Prediseño del reactor de lecho fluidizado de burbujeo.

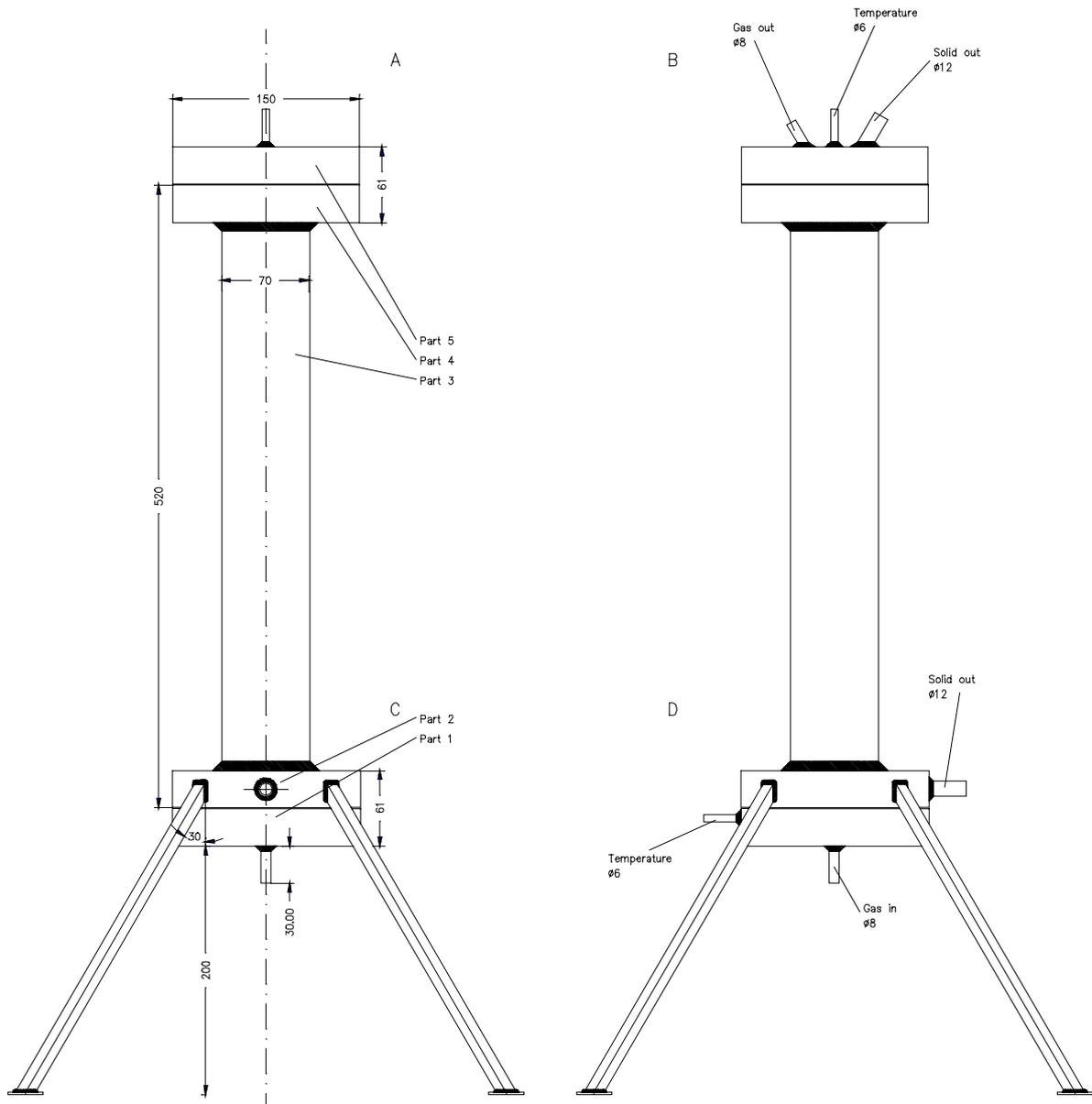


Figura 4.6. Alzado y perfil del reactor diseñado para alta temperatura y presión, con las dimensiones externas principales.

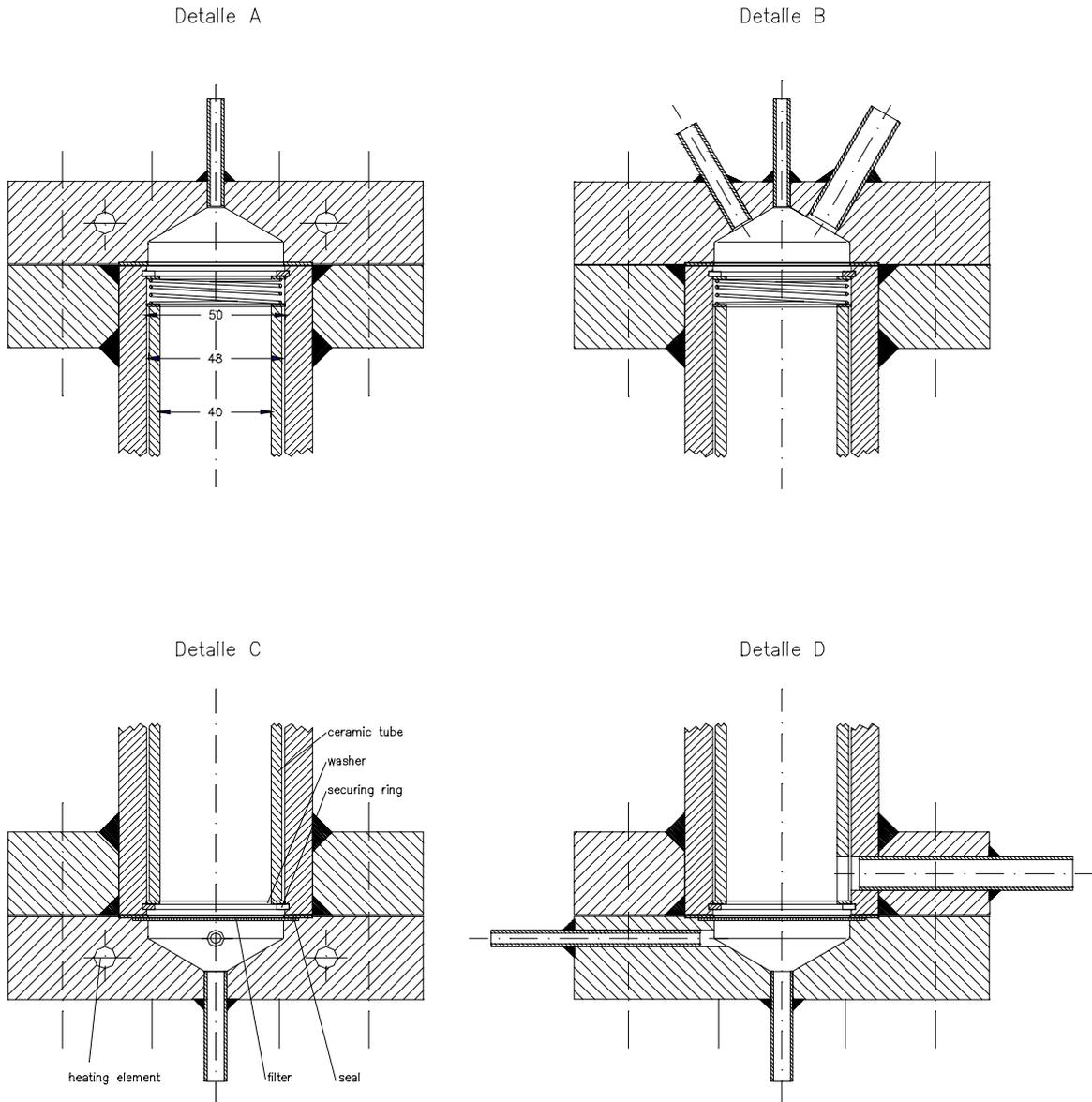


Figura 4.7. a Detalles del reactor diseñado para alta temperatura y presión

El diseño original incluía un tubo cerámico concéntrico al tubo de acero (diámetro interior 40 mm), figura 4.7.a., con el fin de evitar problemas de corrosión. No obstante, este tubo fue eliminado ya que se observó una fluidización deficiente. Ésta estaba motivada por el paso del gas entre las paredes de ambos tubos. La eliminación del tubo cerámico provocó problemas de corrosión en la pared interior del reactor, inicialmente construido con acero austenítico ANSI 316L, formándose cascarilla que contamina el sólido. Este problema se solucionó con la construcción de un nuevo reactor en acero refractario también austenítico, cuya composición soporta mejor el ataque químico a altas temperaturas Avesta 253MA (diámetro exterior 48.3 mm, diámetro interior 40.9 mm).

El despiece del reactor con dimensiones se tiene en el Anexo 1. Así como el resto de detalles constructivos de la instalación. En la figura 4.7.b se muestra una fotografía de la primera versión.

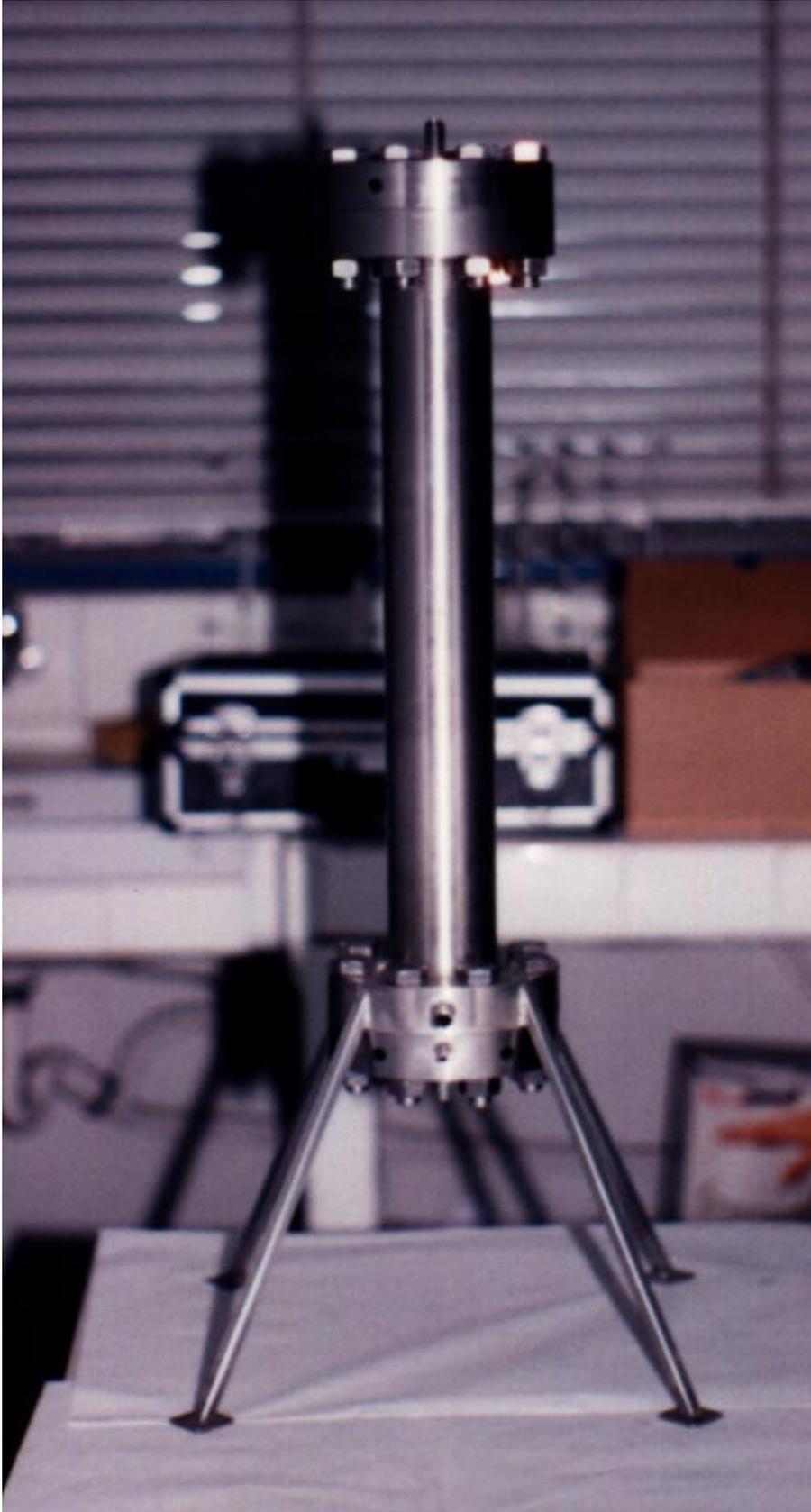


Figura 4.7.b. Fotografía del primer reactor BFB empleado en la experimentación.

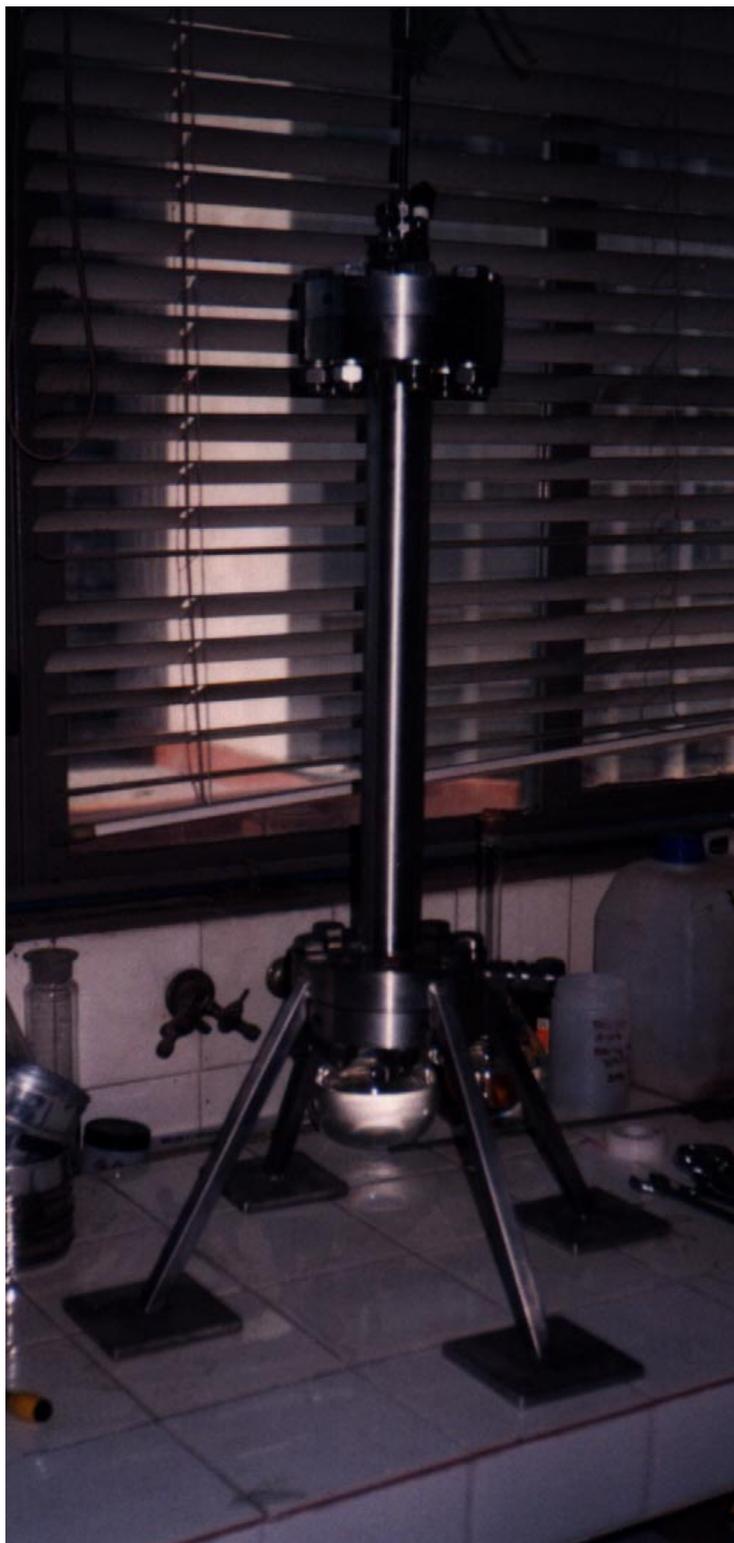


Figura 4.7.c. Fotografía del segundo reactor BFB empleado en la experimentación. En éste se ha suprimido el recubrimiento cerámico interno, para evitar problemas de fluidización, reduciéndose con ello el diámetro externo, y se ha cambiado el material de construcción, desde ANSI 316L a AVESTA 253 MA.

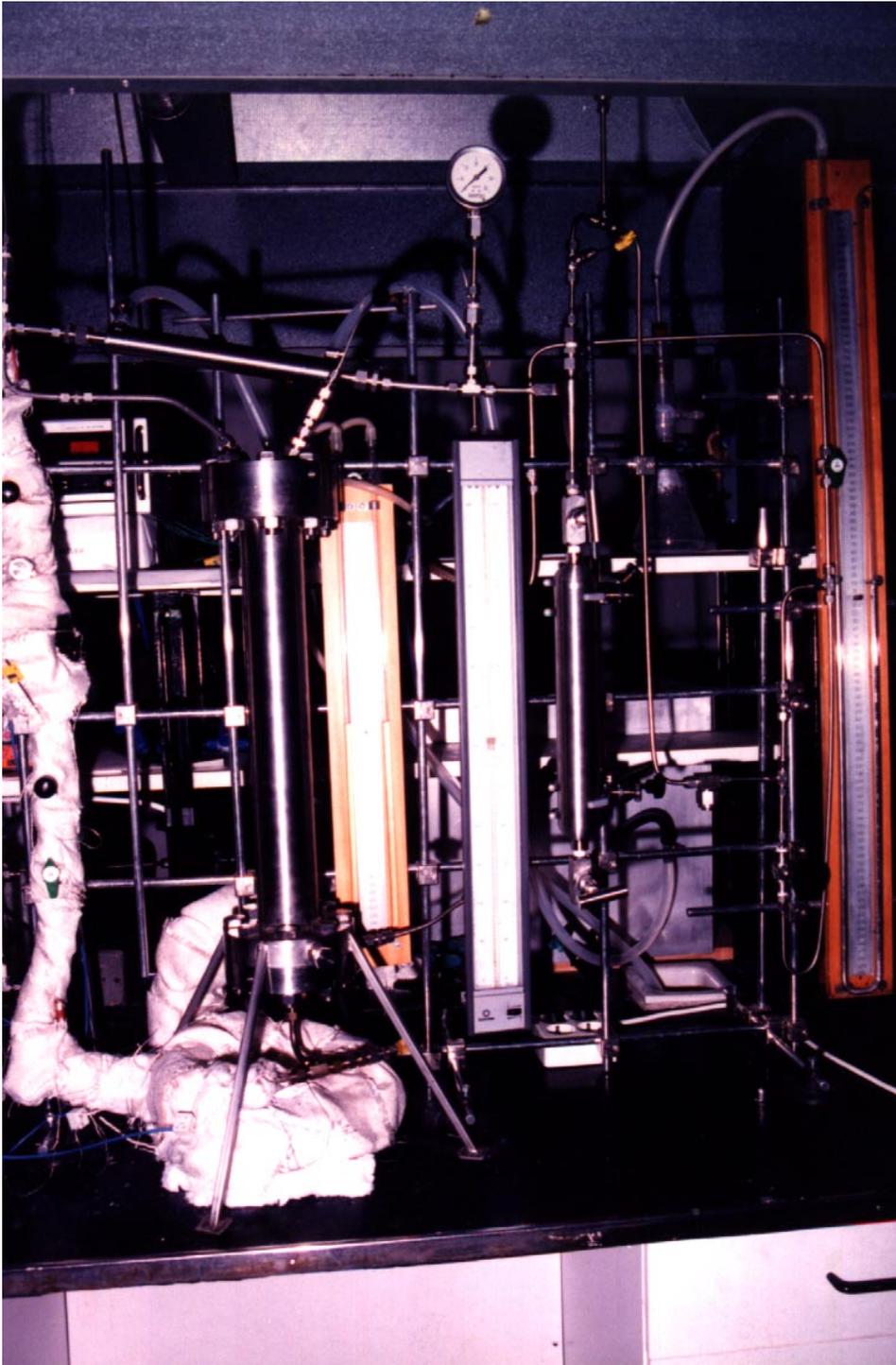


Figura 4.7.d. Instalación con el primer reactor BFB, durante las primeras pruebas en frío, antes de la colocación del aislamiento térmico.

4.11.1. CÁLCULOS FLUIDODINÁMICOS.

La velocidad superficial del gas en el reactor depende del régimen de trabajo y de las propiedades del gas y del sólido. Se puede considerar:

Burbujeo: $u_{mf} < u < u_t$

Transporte: $u_t < u < 10 u_t$

siendo u_t la velocidad terminal y u_{mf} la velocidad mínima de fluidización, estimadas con las ecuaciones de Carman-Kozeny para u_{mf} , y la expresión modificada de la ley de Stokes (ecuación de Schiller y Naumann) para u_t con números de Reynolds intermedios:

$$u_t = \frac{0,153 \text{ g}^{0,71} d_p^{1,14} \rho_p^{0,71}}{\rho_g^{0,29} \mu_g^{0,43}} \quad (4.1)$$

$$u_{mf} = 0,00059 \frac{\text{g} d_p^2 (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g} \quad (4.2)$$

Con estas ecuaciones, en las que se supone partículas esféricas, se obtienen los valores de las tablas 4.6 y 4.7 para dos tipos de gas: aire seco, y gas de la planta de Elcogas.

Tabla 4.6. Velocidades mínima de fluidización y de transporte para tamaño medio del sólido de 184 μm y una densidad de 1500 kg/m^3 , aire seco.

P (bar)	T (°C)	u_t (m/s)	u_{mf} (m/s)	u (m/s)
1	25	0.169	0.0123	0.0123 - 1.69
	700	0.150	0.0041	0.0041 - 1.50
30	25	0.0627	0.0115	0.0115 - 0.63
	700	0.0557	0.00407	0.0041 - 0.56

Tabla 4.7. Velocidades mínima de fluidización y de transporte para tamaño medio del sólido de 184 μm y una densidad de 1500 kg/m^3 , para gas del tipo ELCOGAS.

P (bar)	T (°C)	u_t (m/s)	u_{mf} (m/s)	u (m/s)
1	25	0.192	0.0142	0.0142 - 1.92
	700	0.188	0.0061	0.0061 - 1.88
30	25	0.0718	0.0137	0.0137 - 0.72
	700	0.0703	0.00604	0.0060 - 0.70

Estos datos son sólo estimativos debido a la incertidumbre en cuanto a las propiedades físicas utilizadas. Se estima que para el gas Topping Cycle, con pesos moleculares intermedios, las velocidades estarán dentro del rango estimado para aire y para gas tipo ELCOGAS.

4.11.2. GAMA DE CAUDALES.

Se estima a partir de las velocidades de las tablas 4.6 y 4.7 y del diámetro de reactor utilizado. Los datos de la tabla 4.8 corresponden a los rangos de caudal volumétrico medidos en condiciones normales (273 K y 101.3 kPa). Se dan en litros por minuto ya que son las unidades empleadas por los suministradores de medidores de caudal.

Tabla 4.8. Gama de caudales para tamaño medio del sólido de 184 μm y una densidad de 1500 kg/m^3 .

Régimen	D_i (mm)	P (bar)	T (°C)	Q (NI/min)
Lecho Circulante	20.0	1	25	2.92 - 29.2
			400	1.20 - 12.0
	24.3	8	600	5.70 - 57.0
		13	600	8.05 - 80.5
	30	700	12.9 - 129	
Lecho Fluidizado	24.3	8	600	0.31 - 5.70
		13	600	0.51 - 8.04
		30	700	0.94 - 12.9
	46.0	1	25	1.12 - 15.5
			400	1.13 - 20.5
	49.3	8	600	1.29 - 23.5
		13	600	2.10 - 33.1
		30	700	3.88 - 53.2

lecho circulante: $1.2 < Q < 130$ NI/min (hasta 7.8 m^3/h)

lecho fluidizado: $0.3 < Q < 54$ NI/min (hasta 3.6 m^3/h)

Para ELCOGAS: $\rho_g = 1.035$ kg/m^3

lecho circulante: $1.17 < Q < 130$ NI/min

lecho fluidizado: $0.36 < Q < 54$ NI/min

No existirá apenas diferencia (siempre y cuando la estimación de la viscosidad de la mezcla sea correcta, ya que no se dispone de datos a alta presión). Como los cálculos realizados dependen del tamaño del sólido, resulta interesante comprobar la sensibilidad del rango de caudales con el diámetro medio de partícula. Para aire seco, se obtienen, considerando únicamente el rango de presiones entre 8 y 30 bar y temperaturas entre 600 y 700 °C, los valores de la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Gama de caudales para sólido de diferentes tamaños y densidad de 1500 kg/m³.

d _p (μm)	Q (NI/min)	
	Lecho Fluidizado	Lecho circulante
50	0.16 - 36.1	3.88 - 88
70	0.31 - 53.0	5.70 - 129
100	0.64 - 79.6	8.56 - 193
200	2.56 - 175	18.9 - 426
300	5.78 - 279	30.0 - 677
400	10.3 - 387	41.6 - 940
500	16.1 - 500	53.7 - 1212

Se desestima la utilización de lecho circulante para las partículas de tamaño superior a 100 μm.

Para cubrir un rango de caudales tan amplio es necesario contar con varios medidores. Se utiliza 2 medidores de caudal por línea, cubriendo el rango

$$0,3 < Q < 100 \text{ NI/min} \quad (\text{hasta } 6 \text{ m}^3/\text{h})$$

4.11.3. PARQUE DE GASES.

Se ha intentado reducir al mínimo para evitar un coste de mantenimiento elevado (figura 4.3). Los parámetros considerados son los siguientes:

Capacidad por cilindro: 8 á 10 Nm³

Caudal máximo de operación: 6 Nm³/h

Autonomía por cilindro: 1,5 horas

Se instalan 4 cilindros de aire seco y 4 cilindros de mezcla. Con ello se consiguen 6 horas de autonomía. Los cilindros de aire seco pueden reemplazarse por cilindros de mezcla oxígeno/nitrógeno de composición variable según las necesidades de la etapa de regeneración del sorbente. Se instala, además, un cilindro de nitrógeno para las operaciones de purga de las líneas y para la puesta a régimen de la instalación. Cuando se alimenten gases húmedos al reactor, se aumenta la autonomía del parque de botellas debido a que el agua se adiciona por separado. Si se fluidizan partículas de gran diámetro, al aumentar el caudal de gas necesario, se reduce sensiblemente la autonomía del parque de gases.

4.11.4. DIMENSIONADO DE CONDUCTOS.

Línea de suministro de gases:

El diámetro ha sido fijado por el suministrador, en este caso Abelló-Linde.

Diámetro exterior: 0.010 m
 Diámetro interior: 0.008 m
 Temperatura: ambiente (inferior a 35°C)
 Presión de trabajo: entre 20 y 35 bar
 Caudal máximo: 6 m³/h

Para aire seco:

Densidad a 308 K. 2000 kPa:	22.6 kg/m ³
Caudal másico:	0.00215 kg/s
Velocidad máxima:	1.9 m/s
Reynolds:	17842
Coefficiente de fricción:	0.00673

Suponiendo una longitud equivalente de unos 30 m

Pérdida de carga: inferior a 4 kPa (0.04 bar)

4.11.5. CÁLCULO DEL CICLÓN.

Para la escala de laboratorio, este dimensionado sólo tiene valor estimativo. En cualquier caso la utilización de este captador ha mostrado que la eficiencia de captación ha sido buena.

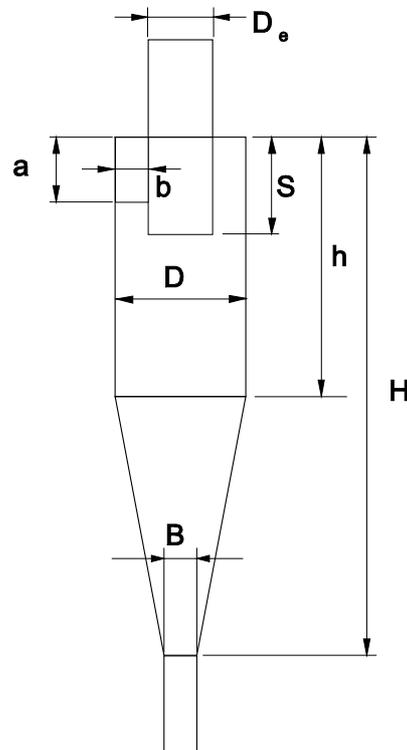


Figura 4.8. Captador ciclónico: Nomenclatura dimensional.

Consiste en un ciclón tipo Lapple con los siguientes parámetros:

a/D	0.5	H/D	4.0
b/D	0.25	B/D	0.25
s/D	0.625		
D_e/D	0.5		
h/D	2.0		

Para ciclones industriales se escoge una velocidad del gas en la entrada entre 15 y 30 m/s. En este caso, debido a que los caudales son muy pequeños (operación a escala de laboratorio) y a que la densidad del gas es relativamente elevada (operación a altas presiones), el diámetro del ciclón para una velocidad de 25 m/s es de unos 5 mm. Como resulta inviable construir un ciclón de tan reducidas dimensiones, se ha escogido

arbitrariamente una dimensión $D = 20$ mm de forma que los conductos de salida del ciclón son tubos estándar de 10 mm y 5 mm de diámetro interior (12 y 8 mm de diámetro exterior, respectivamente)

Para las dimensiones de diseño, se calcula el diámetro límite d_i de la partícula que será separada en un 100 % para diferentes condiciones de operación. Para ello, se utiliza la expresión:

$$d_i = 1,09 k \left(\frac{\mu_g D}{v (\rho_s - \rho_g) u} \right)^{0,5} \quad (4.3)$$

donde u es la velocidad del gas en la entrada del ciclón y ρ_s es la densidad del sólido. La pérdida de carga se calcula simplemente como $\Delta P = \xi \rho_g u^2/2$, siendo ξ un parámetro geométrico. En este caso, $\xi = 16 a.b/D_c^2 = 8$.

Se toman como parámetros constantes

Gas: ELCOGAS
 Densidad del sólido: $\rho_s = 1500 \text{ kg/m}^3$
 Temperatura de operación: 423 K

Los datos mostrados en la tabla 4.10 son sólo estimativos debido a las pequeñas dimensiones del ciclón y a las moderadas velocidades a la entrada. Las condiciones peores de operación corresponden a alta presión y bajo caudal. Cuando el ciclón no opera eficientemente, el filtro situado aguas abajo garantiza la eliminación de los sólidos de la corriente gaseosa.

Tabla 4.10. Eficiencias de captación. Diámetros mínimos de sólido con captación completa.

P (bar)	Q (Nm ³ /min)	u (m/s)	d_i (μm)	ΔP (Pa)
30	100	1.750	6.9	245
	50	0.875	9.8	61
	10	0.175	22	2.4
	5	0.088	31	0.6
15	100	3.50	4.9	490
	50	1.75	6.9	122
	10	0.35	15	4.9
	5	0.18	22	1.2
8	100	6.56	3.5	918
	50	3.28	5.0	230
	10	0.66	11	9.2
	5	0.33	16	2.3
1	100	52.0	1.3	7350
	50	26.2	1.8	1840
	10	5.2	4.0	73
	5	2.6	5.6	18

4.12. CALENTADOR DE GASES.

Está formado por tubos en U (0,5 m de longitud efectiva) ajustados sobre un bloque metálico (duraluminio) de temperatura regulable en el que van alojadas resistencias tubulares de alta densidad térmica (600 W, temperatura máxima 750 °C). El conjunto va alojado en una caja de aluminio forrada interiormente con aislante térmico de fibra cerámica.

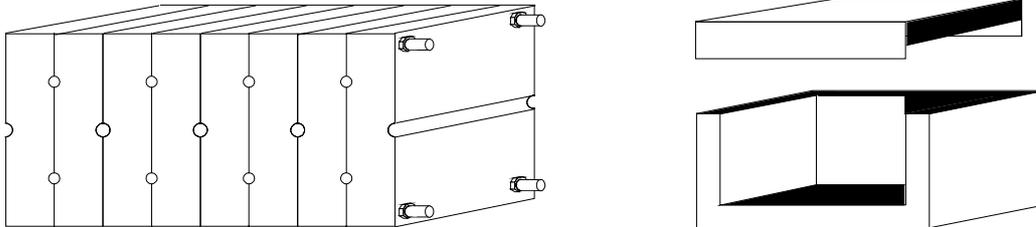


Figura 4.9. Calentador de gases: Bloques de duraluminio y cubierta.

El dimensionado se ha realizado aceptando la hipótesis de que el coeficiente superficial de transmisión de calor y las propiedades del fluido son constantes en el tramo considerado. Debido a la magnitud de la diferencia de temperaturas entre la entrada y la salida del fluido y al gran salto térmico entre la pared y el fluido, estos cálculos han de considerarse sólo como una aproximación. De hecho sólo puede obtenerse una aproximación debido a que la composición del gas es variable y sus propiedades estimables dentro de un cierto margen de error. El diseño modular del calentador permitirá ampliar el área de cambio de calor si fuese necesario.

a) Calentamiento antes de mezclar con vapor de agua.

Bases de diseño:

Fluido:	mezcla de gases
Composición:	66 % CO, 20 % H ₂ , 4 % CO ₂ , 10 % N ₂
Presión:	1 a 35 bar
Caudal:	0.03 a 100 NI/min
Tubo:	O.D. 8 mm; I.D. 5 mm
Temp. entrada:	283 K
Temp. salida:	573 K

Cálculos:

Caudal másico:	6.27 kg/h
Potencia térmica:	646 W
No. de Reynolds:	21190
Velocidad media:	4.5 m/s
Coef. de fricción:	0.00418
No. de Nusselt:	22.6
Coef. superficial:	160 W/(m ² K)
LMTD:	542 K
Longitud necesaria:	0.442 m (1 tubo en U)

En principio, el coeficiente superficial depende poco de la presión por lo que los cálculos pueden ser válidos dentro del margen de presiones de trabajo.

b) Evaporación de agua.

Bases de diseño:

Fluido:	agua desionizada
Presión:	1 a 35 bar
Caudal:	0.0002 kg/s (15 % v/v sobre mezcla gas)
Tubo:	O.D. 8 mm; I.D. 5 mm
Temp. entrada:	283 K
Temp. salida:	573 K

Datos de partida:

Dif. entalpía liq/vap:	2.2 MJ/kg
Temperatura de saturación:	507 K a 30 bar

Cálculos:

Potencia térmica:	702 W
precalentamiento	190 W
vaporización	453 W
recalentamiento	59 W

Precalentamiento:	
No. de Reynolds:	206
Coef. superficial:	522
LMTD:	581 K
Longitud necesaria:	0.04 m

Vaporización:	
Coef. superficial:	2000
LMTD:	486 K
Longitud necesaria:	0.02 m

Recalentamiento:	
No. de Reynolds:	2823
No. de Nusselt:	8.07
Coef. superficial:	60
LMTD:	442 K
Longitud necesaria:	0.14 m

Longitud total: 0.2 m (1 tubo en U)

Como la temperatura de pared es muy elevada, se formará una película de vapor que hará disminuir el coeficiente superficial efectivo. Para mayor seguridad se prevé la instalación de hasta 3 tubos en U (1,5 m).

c) Calentamiento final.

Bases de diseño:

Fluido:	mezcla de gases con vapor de agua
Composición:	66 % CO, 20 % H ₂ , 4 % CO ₂ , 10 % N ₂ (base seca)
Humedad:	15 % v/v
Presión:	1 a 35 bar
Caudal:	0.03 a 100 NI/min
Tubo:	O.D. 8 mm; I.D. 5 mm
Temp. entrada:	573 K
Temp. salida:	973 K

Cálculos:

Caudal másico:	6,27 kg/h
Potencia térmica:	947 W
No. de Reynolds:	13620
No. de Nusselt:	31
Coef. superficial:	363 W/(m ² K)
LMTD:	131 K
Longitud necesaria:	1.54 m (4 tubos en U)

d) Pérdidas térmicas.

Temperatura de la pared:	993 K
Espesor de aislante:	80 mm
Conductividad del aislante:	0.07 W/(mK)
Área externa:	1.5 m ²
Temperatura del entorno:	298 K

Temperatura pared aislante:	359 K
Potencia disipada:	554 W

Resumen:

Tubos en U a instalar:	8 (4 m efectivos)
Potencia a instalar:	3600 W (6 resistencias de 600 W)
Potencia máxima consumida:	2300 W
Pérdidas:	554 W (15% pot. nominal)

4.13. ACONDICIONADOR DE GAS.

A la salida del reactor interesa enfriar el gas para limitar la temperatura a la que se someten las válvulas, el ciclón y el filtro. El acondicionador está refrigerado por aire. La temperatura de salida está limitada por el punto de rocío del gas, ya que no interesa la aparición de flujo bifásico para evitar oscilaciones de presión.

Se supone aire húmedo a 30 bar con un contenido del 10 % v/v de vapor de agua. Su temperatura de rocío es de unos 407 K (134 °C).

Temperatura de entrada:	973 K
Temperatura de salida:	423 K
Caudal:	hasta 6.3 kg/h
Temperatura del entorno:	298 K
Diámetro exterior:	8 mm
Potencia a disipar:	1350 W
LMDT:	326 K
Coef. global:	30 W/(m ² K)
Longitud necesaria:	5.5 m

4.14. ADICIÓN DE AGUA Y AMONÍACO.

4.14.1. VAPOR DE AGUA.

La solución más simple es la de dosificar agua líquida mediante una bomba dosificadora de membrana o émbolo. La bomba de membrana disponible (Prominent GS/4 S2000) cuenta con regulación del porcentaje de carrera y frecuencia. El control de la frecuencia es electrónico, permitiendo un ajuste fino del caudal. No obstante, su presión máxima de operación es de 20 bar. Para presiones superiores se utilizará una bomba de pistón (Metripump). En este caso sólo puede regularse el % de carrera del pistón.

El caudal de agua necesario puede calcularse fácilmente según

$$Q_{\text{agua}} = Q_{\text{gas}} y_{\text{vapor}} \rho_{\text{vapor}} / \rho_{\text{agua}}$$

donde y_{vapor} es la fracción en volumen de vapor de agua en el gas simulado.

Para un caudal de gas de 6 m³/h y un contenido de vapor del 15 % en volumen, se necesita dosificar unos 12 cm³/min de agua. El agua se vaporiza y recalienta antes de introducirse en la corriente principal. Es aconsejable recalentar el vapor antes de mezclarlo con el gas para evitar la formación de nieblas y la eventual condensación de agua en los tubos del calentador.

El contenido final de vapor de agua en la mezcla se determinará por cromatografía de gases.

4.14.2. AMONÍACO.

Se han estudiado varias alternativas para dosificar el amoníaco en la mezcla de gases.

- 1) Adición directa de amoníaco gas.

Mediante un rotámetro puede ajustarse el caudal dosificado. A pesar de su simplicidad, se desestima esta alternativa ya que la presión de vapor del amoníaco a temperatura ambiente es inferior a la

presión de operación del reactor. Para poder dosificar el amoníaco sería necesario comprimirlo, o bien calentar la botella de amoníaco gas, lo que es desaconsejable.

2) Borboteo de amoníaco gas sobre solución acuosa.

Puede obtenerse una solución amoniacal de concentración regulada controlando la presión y/o la temperatura del recipiente. Esta alternativa ha sido probada utilizando material de vidrio a presión atmosférica.

Se han encontrado algunas dificultades de tipo práctico. En primer lugar, el amoníaco que pasa de 5 bar en el interior de la botella a presión atmosférica en la salida del manoreductor, condensa e inunda la conducción. En segundo lugar, la temperatura necesaria para alcanzar la concentración de amoníaco requerida es muy elevada, produciéndose una evaporación de agua importante. El calor de disolución es elevado, por lo que resulta difícil controlar la temperatura. Llevar a cabo esta operación en un recipiente de acero permitiría un mejor control de la presión y temperatura. No obstante, es desaconsejable ya que no conviene introducir impurezas de hierro en el gas simulado.

3) Preparación de soluciones amoniacaes a partir de hidróxido amónico.

Se preparan soluciones de concentración de amoníaco controlada por dilución en agua bidestilada de una solución de hidróxido amónico del 20% en peso. Las soluciones se valoran con ácido clorhídrico 0,5 N utilizando como indicador rojo de metilo. El error cometido en la preparación es inferior al 3%. La estabilidad de la solución a temperatura ambiente es considerable. Transcurridos 25 días no se observa variación de la concentración de amoníaco, dentro del margen de error experimental.

Este tipo de procedimiento se ha revelado como el más conveniente para el funcionamiento a escala de laboratorio. El consumo de solución amoniacal diluida será inferior a 6 litros diarios. Las impurezas de la solución serán las del agua bidestilada utilizada, ya que se añade hidróxido amónico en proporciones del orden del 10 % en volumen. Se utilizará hidróxido amónico de calidad análisis.

La concentración de amoníaco en agua depende del gas a simular. Las concentraciones aproximadas son de 0,9 kmol/m³ para Topping Cycle y 2,8 kmol/m³ para HTW. El contenido de amoníaco en el gas simulado se analizará por cromatografía de gases.

4.15. SISTEMAS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

El análisis se realiza en paralelo mediante tres sistemas analíticos en función de la naturaleza y propiedades de los compuestos a analizar. Estos son los indicados en la tabla 4.11. La figura 4.10 ilustra el sistema de captación de muestras. En el anexo 2 se explican en detalle los métodos cromatográficos.

Tabla 4.11. Resumen de los métodos analíticos utilizados

1. GAS SIMULADO (CO, CO ₂ , N ₂ , H ₂ y H ₂ S).
<p>CROMATOGRAFÍA DE GASES (Muestreo discontinuo)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cromatógrafo de Gases HP 5890 Series II - Columnas Semicapilares: Plot Fused Silica 25 m x 0.53 mm Coating Poraplot Q. Plot Fused Silica 25 m x 0.53 mm Coating Molsieve 5A. - Detector de Conductividad Térmica (TCD). - Hewlett Packard Chemical Station 3365. <p>(trampa de NH₃, H₂O y HCl previa a la entrada del CG para evitar obturaciones e inundaciones).</p>
2. NH ₃ y H ₂ O.
<p>Sistema de adsorción-condensación (Muestreo discontinuo)</p> <p>El NH₃ se recoge en una serie de borboteadores que contienen ácido fórmico.</p> <p>El amoníaco se analiza espectro-fotométricamente a 626 nm en Phenol-Nitroprusside como reactivo colorimétrico.</p> <p>El contenido de Humedad se determina siguiendo el método EPA4</p>
3. HCl.
<p>El HCl se recoge en una serie de borboteadores que contienen Acetato de Sodio 0.5 M. La concentración se encuentra potenciométricamente con una sonda específica.</p>
4. COMPUESTOS DE AZUFRE.
<p>Se utiliza un detector Fotométrico de Llama (FPD) en el CG indicado en (1) permitiendo el análisis de concentraciones bajas (ppm).</p>
<p>Adicionalmente, se ha adaptado un sistema auxiliar de análisis de sulfhídrico a bajas concentraciones. El sistema es manual y se prevé su empleo en caso de fallar el FPD.</p>

El gas simulado se analiza tanto a la entrada del reactor como a la salida del mismo. El análisis de los gases de salida se efectúa para evaluar el contenido de compuestos de azufre, principalmente H₂S en la etapa de absorción y SO₂ en la de regeneración. Dadas las características de algunos de los compuestos contenidos en el gas (agua, amoníaco y HCl) y sus posibles efectos negativos sobre el equipo cromatográfico, se ha preparado un sistema de eliminación antes de la entrada de la mezcla de gases al cromatógrafo. Dicho sistema consiste en absorber estos compuestos en una solución de ácido fórmico y acetato de sodio sumergida en un baño de hielo.

4.15.1. CROMATOGRAFIA DE GASES

El análisis por cromatografía de gases se efectúa en línea, obteniéndose datos de composición de forma discontinua, al igual que en los otros sistemas. El control del cromatógrafo (HP 5890 Series II) puede llevarse a cabo desde su propio teclado o bien por vía remota desde una estación de adquisición de datos. En este caso se cuenta con un PC marca Hewlett Packard, modelo Vectra 486/33N con un software de control y adquisición de datos ChemStation 3365. El protocolo de interconexión se realiza a través del bus de datos Hewlett Packard, modelo HPIB.

El gas simulado se analiza tanto a la entrada del reactor como a la salida del mismo. El análisis de los gases de salida se efectúa para monitorizar el contenido de compuestos de azufre, principalmente H₂S en la etapa de absorción y SO₂ en la de regeneración.

El funcionamiento del TCD es el típico de este tipo de instrumentos. Recibe dos corrientes: un flujo de gas portador puro (Helio) que utiliza como referencia y el flujo de gas procedente de la columna. El detector FPD (conectado en serie con el TCD) es específico para compuestos de azufre y fósforo. En este caso, la muestra se quema con aporte de aire/O₂ en una llama envuelta en H₂ (carácter reductor), donde se producen líneas de emisión de longitudes de onda características, detectadas por un filtro interferencial. Este detector permite la detección de H₂S y SO₂ hasta el orden de partes por millón.

CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE ANÁLISIS

Como es habitual, tiene como objetivo la determinación de los tiempos de retención y factor de respuesta para cada una de las sustancias a analizar en las condiciones de análisis establecidas. En el caso del H₂S y del SO₂ se dispone de varios patrones. Para el rango más bajo de concentraciones, cuyo análisis se realiza por medio del FPD, la respuesta de dichos compuestos se ajusta a curvas de tipo exponencial o de segundo orden, por lo que la calibración resulta algo más compleja que en el caso de los compuestos analizados mediante el TCD, que presentan una respuesta lineal con la concentración.

La calibración se lleva a cabo utilizando patrones preparados por el suministrador del gas, cuya composición se detalla en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Composición de los diferentes patrones usados para calibración del CG

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN	COMPUESTO	CONCENTRACIÓN
SO ₂	109 ppmv	H ₂ S	20 ppmv
He	Balance	He	Balance
SO ₂	500 ppmv	H ₂ S	100 ppmv
He	Balance	He	Balance
SO ₂	0.5 %	H ₂ S	500 ppmv
He	Balance	He	Balance
SO ₂	1.33 %	H ₂ S	0.5 %
He	Balance	He	Balance
CO	62.2 %		
H ₂	22.2 %		
CO ₂	4.4 %		
N ₂	10.0 %		
H ₂ S	1.1 %		

MÉTODO DE ANÁLISIS.

Se dispone de varios métodos a elegir en función del tipo de ensayo experimental que se lleve a cabo en planta. Cada método ha sido diseñado particularmente para minimizar el tiempo de análisis (puesto que se pretende hacer un seguimiento del proceso en tiempo real) y optimizar las condiciones de análisis.

El método principal procesa la información procedente del detector TCD, mientras que un segundo método procesa paralelamente la información proporcionada por el FPD. De este modo se pueden determinar simultáneamente las concentraciones de H₂S y SO₂ en el rango de partes por millón y a la vez determinar las concentraciones de los otros compuestos.

Se detallan en el anexo 2 los parámetros más importantes del método seguido, tal y como son mostrados por la ChemStation 3365, así como los flujos de gas portador.

4.13. DIAGRAMA DE FLUJOS DE LA INSTALACIÓN.

En la figura 4.10 se muestra el esquema correspondiente a la instalación experimental completa, con el reactor de lecho fluidizado denso, o de burbujas.

En el anexo se incluye la descripción del equipo de instrumentación y del resto de componentes.

4.14. PRUEBA DEL SISTEMA DE CALEFACCIÓN.

El sistema de calentamiento y control de temperatura del reactor produce los resultados que se muestran en las figuras 4.12 y 4.13, según el esquema de colocación de sensores de temperatura de la figura 4.11.

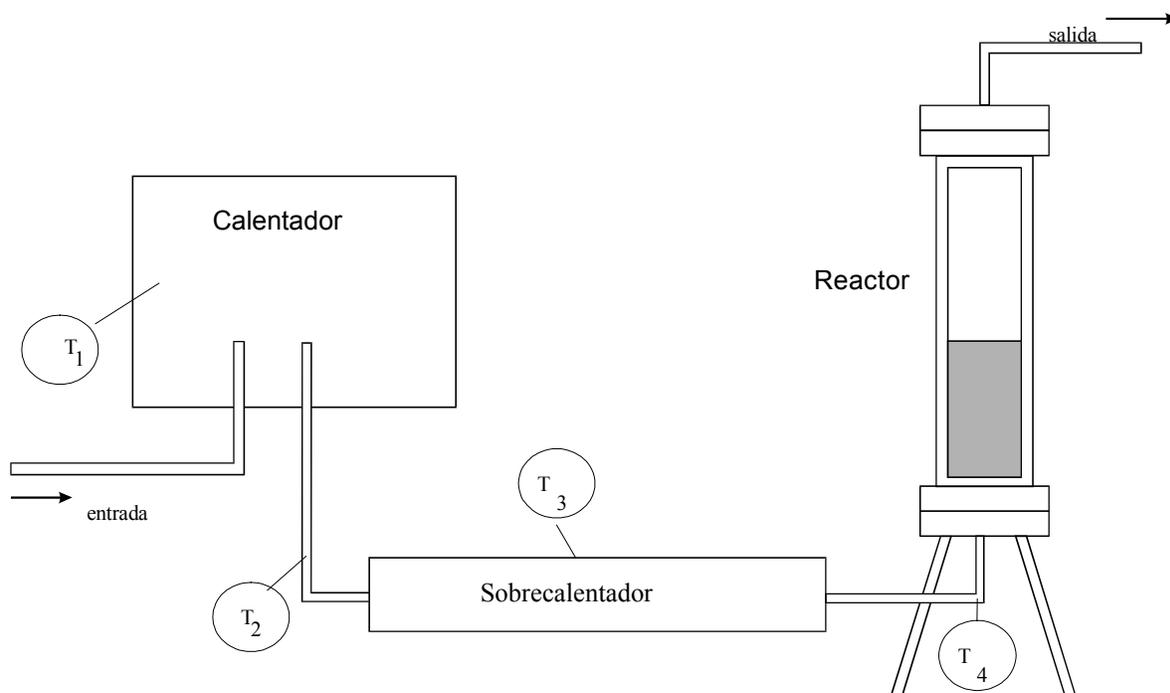


Figura 4.11. Esquema de colocación de termopares en la línea de entrada al sistema.

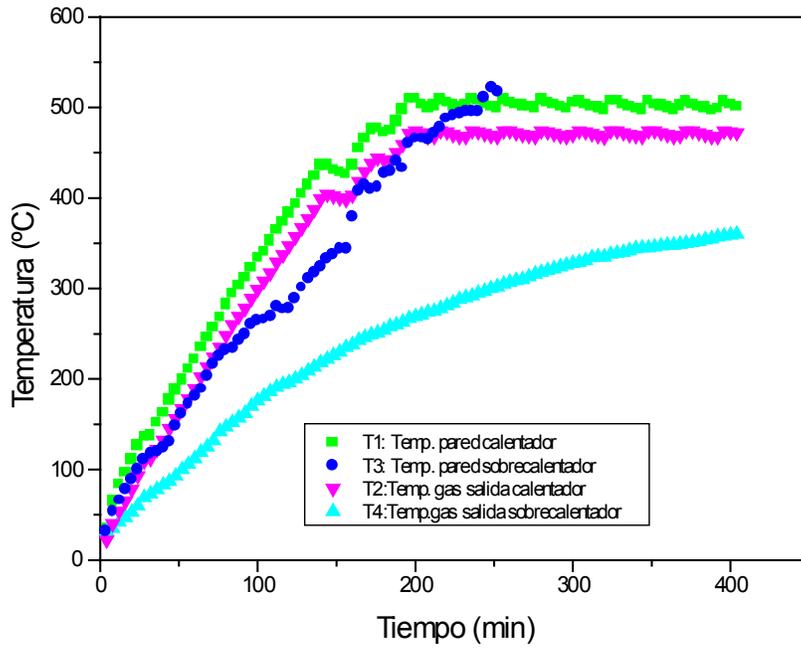


Figura 4.12. Evolución de las temperaturas en la línea de entrada al sistema, en los puntos señalados en la figura 4.11.

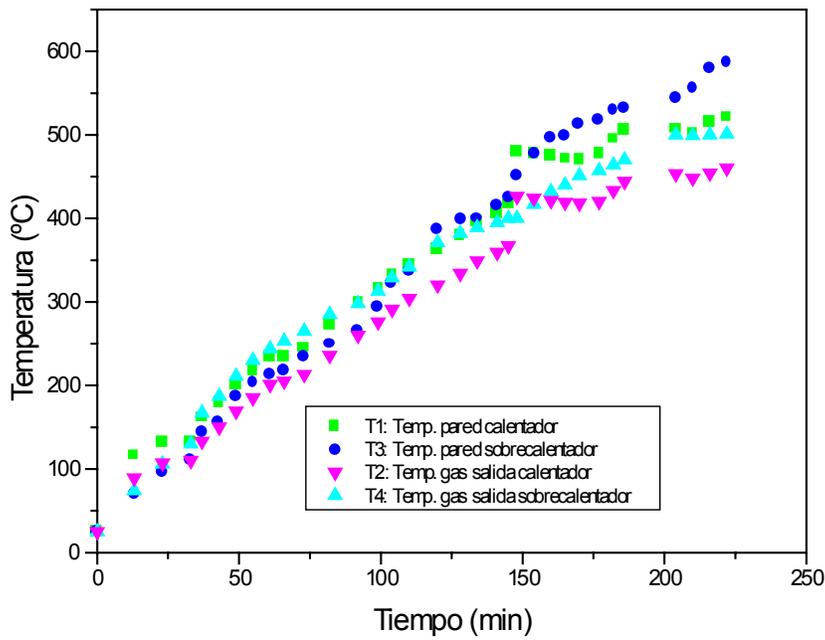


Figura 4.13. Evolución de las temperaturas en la línea de entrada al sistema, en los puntos señalados en la figura 4.11. Después de mejorado el aislamiento y la potencia del sobrecalentador.

Se aprecia en la figura 4.12 el funcionamiento del sistema de control on-off de la potencia del calentador, cuyo set-point limita la temperatura a 500 °C.

Después de mejorado el aislamiento del tubo, se consigue una temperatura de entrada al reactor, T4, cercana a la de operación, 500°C, como se aprecia en la figura 4.13. Posteriormente se añadió más potencia eléctrica, con lo que se consiguen temperaturas de 600°C en ese punto, tal como queda reflejado en la tabla 4.13.

Tabla 4.13. Prueba de incrementos de temperatura del gas conseguidos en el sobrecalentador.

Temperatura en la salida del calentador (T3) (°C)	Voltaje del sobrecalentador (Volts)	Temperatura en la salida del sobrecalentador (T4) (°C)
289	90	449
399	150	602

4.15. ENSAYOS DE FLUIDIZACIÓN.

Para determinar experimentalmente la gama de velocidades de gas a la que puede operar el reactor de laboratorio, ya calculadas teóricamente en el apartado 4.11.1, se han realizado ensayos que han consistido en curvas de fluidización-defluidización, a diferentes temperaturas y presiones de trabajo en el interior del reactor.

Se puede resaltar como hecho particular la obtención de curvas con dos picos o máximos (en algunas experimentaciones queda más patente que en otras, pero en todas aparece este fenómeno). Este comportamiento se explica sobre la base de la existencia de la distribución de tamaños reflejada en la figura 4.1, con dos picos bien diferenciados de medias 163 y 325 micras, y pueden ser debidos a la entrada en fluidización de estos segmentos de tamaño de sólido.

Asimismo, la curva de defluidización muestra la el comportamiento gradual de los diferentes tamaños de partícula al ir disminuyendo la velocidad del gas en lugar de mostrar un cambio abrupto como sucede en el caso de lechos fluidizados con una distribución estrecha de tamaños de partícula.

A continuación, en las figuras 4.14 á 4.22, se muestran los resultados de los ensayos de fluidización bajo diversas condiciones experimentales (temperatura y presión).

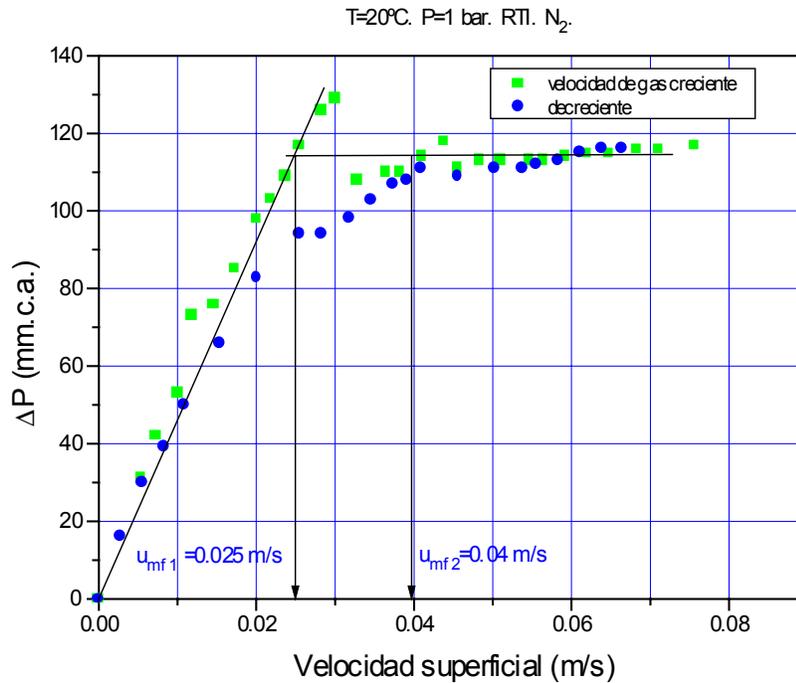


Figura 4.14. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N₂. Temperatura 20°C. Presión 1 Bar_{rel}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

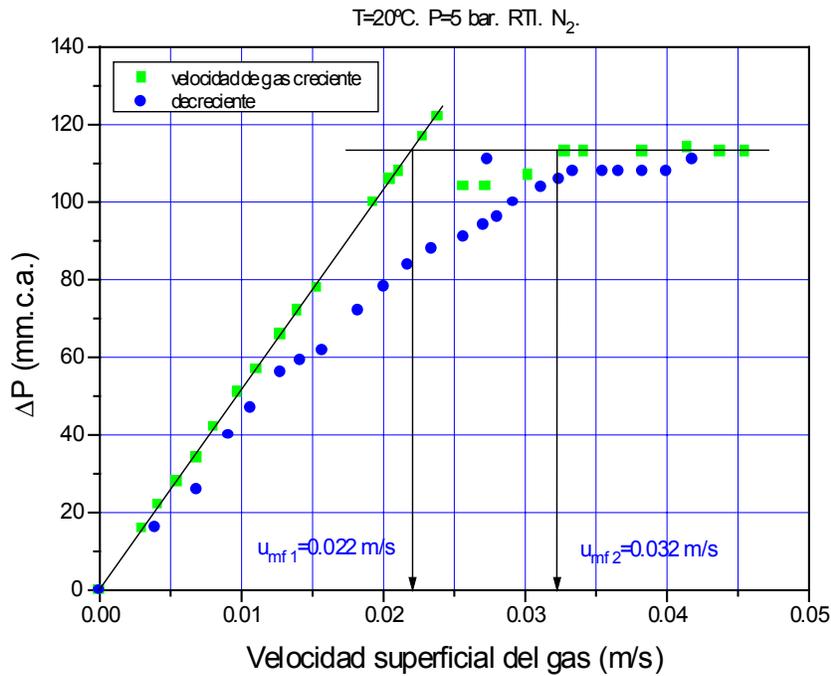


Figura 4.15. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N₂. Temperatura 20°C. Presión 5 Bar_{rel}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

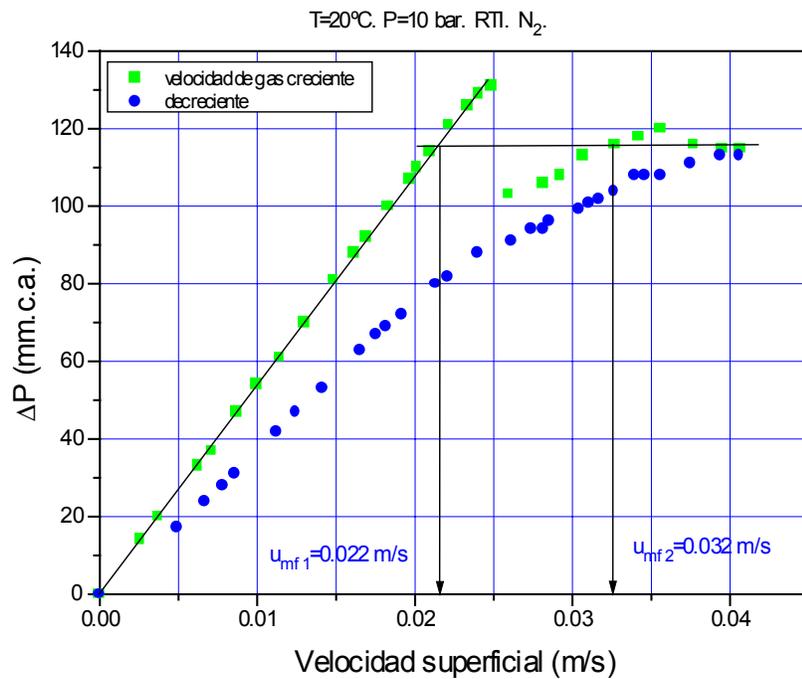


Figura 4.16. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N₂. Temperatura 20°C. Presión 10 Bar_{rel}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

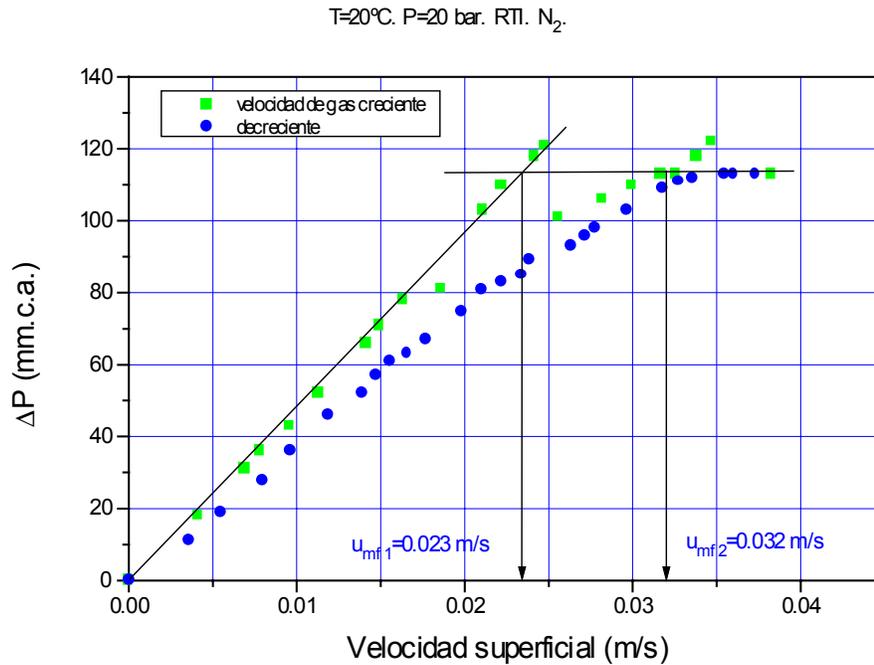


Figura 4.17. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N₂. Temperatura 20°C. Presión 20 Bar_{rel}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

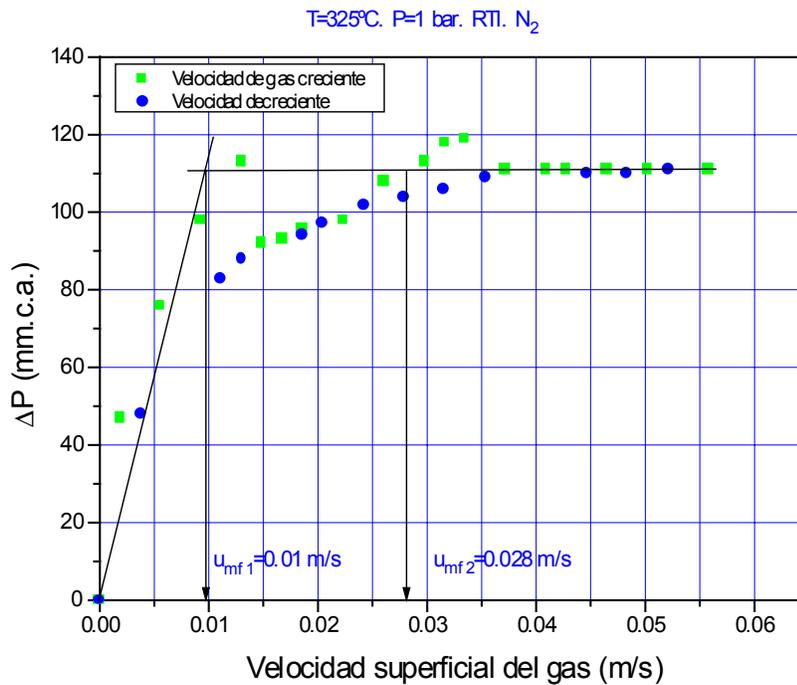


Figura 4.18. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N₂. Temperatura 325°C. Presión 1 Bar_{rel}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

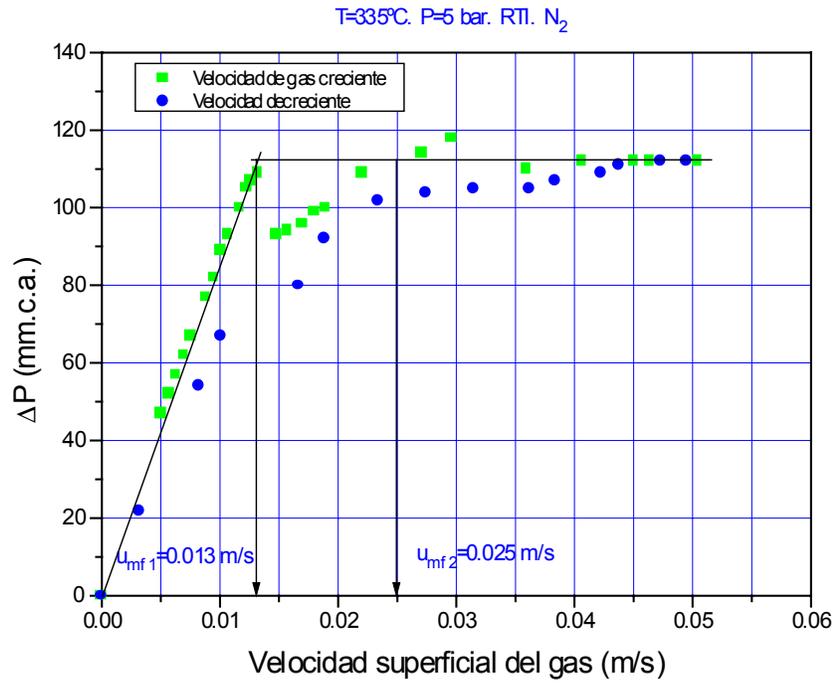


Figura 4.19. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N_2 . Temperatura 335°C . Presión $5 \text{ Bar}_{\text{rel}}$. Altura inicial de sólido: 10 cm.

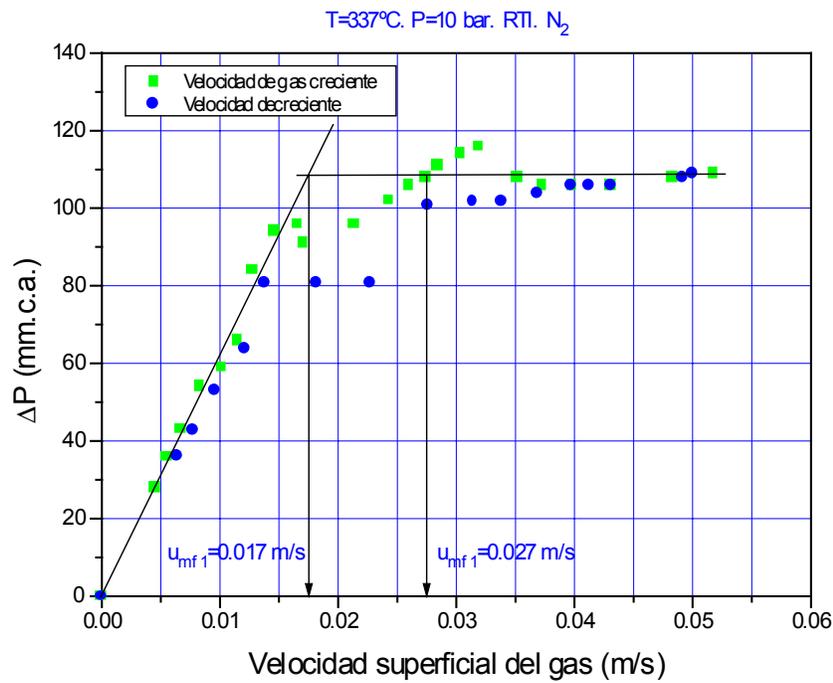


Figura 4.20. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N_2 . Temperatura 337°C . Presión $10 \text{ Bar}_{\text{rel}}$. Altura inicial de sólido: 10 cm.

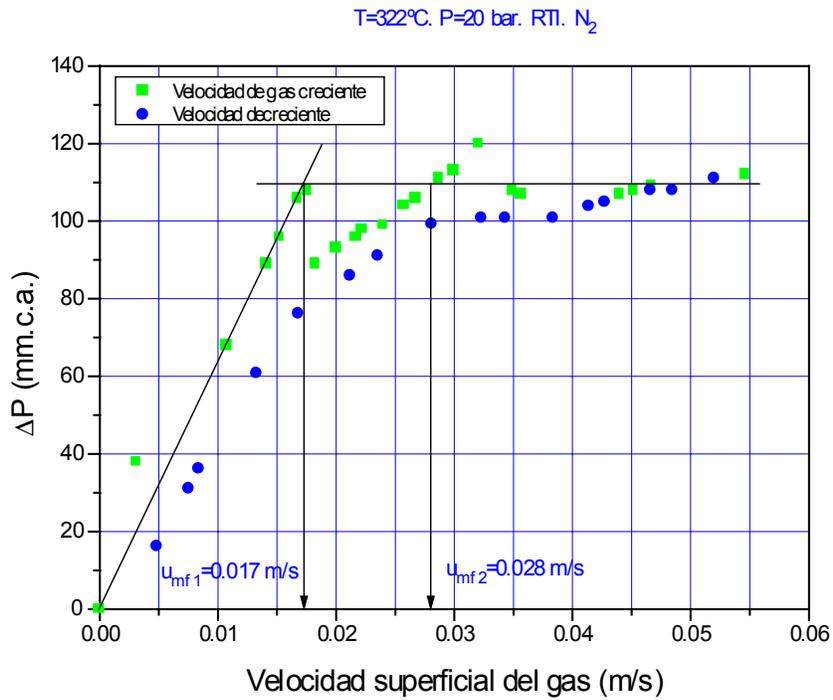


Figura 4.21. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N_2 . Temperatura 322°C. Presión 20 Bar_{rel.}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

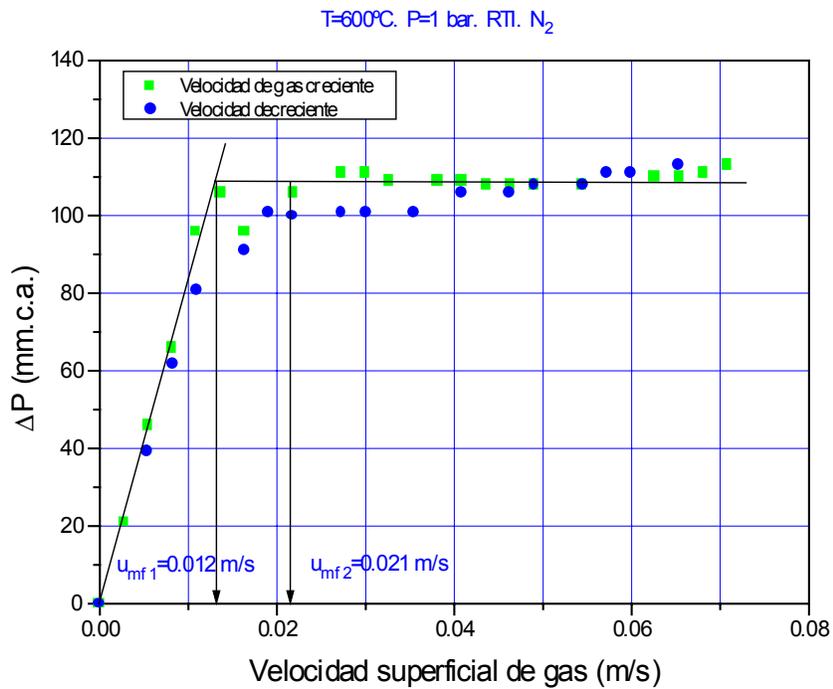


Figura 4.22. Ensayo experimental fluidización/defluidización. Sólido RTI. Reactor de laboratorio. Gas: N_2 . Temperatura 600°C. Presión 1 Bar_{rel.}. Altura inicial de sólido: 10 cm.

4.15.1. Tratamiento de los datos experimentales de fluidización.

Las velocidades mínimas de fluidización se obtienen de las gráficas anteriores mediante la intersección de la línea horizontal que forman los puntos de pérdida de carga frente a la velocidad del gas correspondientes a la zona de fluidización, con la recta de pendiente positiva obtenida de los puntos correspondientes a la zona de no-fluidización.

En la tabla 4.14 se recogen las velocidades mínimas de fluidización halladas en las figuras del apartado anterior. Dada la presencia de dos picos en cada curva, ha sido posible obtener dos velocidades por gráfica, correspondientes a la entrada en fluidización parcial y total.

Tabla 4.14 Velocidades mínimas de fluidización experimentales para el sólido RTI, empleando N₂, en diferentes condiciones de presión y temperatura.

P _{relativa} (Bar)	Temp. (°C)	U _{mf1} (m/s)	U _{mf2} (m/s)
1	20	0.025	0.040
5	20	0.022	0.032
10	20	0.022	0.032
20	20	0.023	0.032
1	325	0.010	0.028
5	325	0.013	0.025
10	325	0.017	0.027
20	325	0.017	0.028
1	600	0.012	0.021

En la tabla 4.15 se dan los valores calculados con diferentes expresiones empíricas del tipo: $Re_{mf} = f(Ar)$, con los coeficientes de diferentes autores, las cuales difieren en el valor de las constantes A, B, y C que emplean en la misma, para el diámetro medio del sólido, de 184 micras

$$Re_{mf} = \sqrt{A^2 + B A_r} - C$$

Tabla 4.15. Valores de velocidad mínima de fluidización calculados con los coeficientes empíricos obtenidos por diferentes autores, para sólido RTI, operando con nitrógeno a diferentes temperaturas y presiones. Sólido RTI. Diámetro nominal del sólido 184 micras. Gas: N₂.

P _{relativa} (Bar)	Temp. (°C)	U _{mf} (m/s) [Wen & Yu 66]	U _{mf} (m/s) [Richardson 71]	U _{mf} (m/s) [Saxena 77]	U _{mf} (m/s) [Bavu 78]	U _{mf} (m/s) [Grace 82]	U _{mf} (m/s) [Chitester 84]
1	20	0.027	0.031	0.049	0.056	0.033	0.038
5	20	0.026	0.030	0.047	0.053	0.032	0.037
10	20	0.026	0.029	0.045	0.050	0.031	0.035
20	20	0.024	0.028	0.041	0.046	0.029	0.033
1	325	0.015	0.017	0.027	0.031	0.018	0.021
5	325	0.015	0.017	0.027	0.031	0.018	0.021
10	325	0.015	0.017	0.027	0.031	0.018	0.021
20	325	0.014	0.017	0.026	0.030	0.018	0.020
1	600	0.012	0.015	0.023	0.026	0.015	0.018
5	600	0.012	0.014	0.023	0.026	0.015	0.018
10	600	0.012	0.014	0.023	0.026	0.015	0.018
15	600	0.012	0.014	0.023	0.026	0.015	0.017
25	600	0.012	0.014	0.023	0.026	0.015	0.017

Tabla 4.16. Valores experimentales de las velocidades mínimas de fluidización, y teóricos obtenidos con la ecuación de Wen & Yu [Wen 66] para dos tamaños de partícula (163 y 236 micras) . Sólido RTI. Gas: N₂.

P _{relativa} (Bar)	Temp. (°C)	U _{mf1} (m/s) Wen & Yu [Wen 66] 163 micras	U _{mf1} (m/s) experimental	U _{mf2} (m/s) Wen & Yu [Wen 66] 236 micras	U _{mf2} (m/s) Chitester et al [Chitester 84]	U _{mf2} (m/s) experimental
1	20	0.021	0.025	0.043	0.038	0.040
5	20	0.021	0.022	0.042	0.037	0.032
10	20	0.020	0.022	0.040	0.035	0.032
20	20	0.020	0.023	0.037	0.033	0.032
1	325	0.012	0.010	0.024	0.021	0.028
5	325	0.012	0.013	0.024	0.021	0.025
10	325	0.011	0.017	0.024	0.021	0.027
20	325	0.011	0.017	0.023	0.020	0.028
1	600	0.010	0.012	0.020	0.018	0.021

Aunque no se han realizado pruebas para todas las condiciones de presión y temperatura, las gráficas experimentales que se muestran a continuación demuestran que la ecuación de Wen & Yu [Wen 66] es la que provee los valores más cercanos a los experimentales, siendo las de Bavu et al [Bavu 78] y Saxena et al [Saxena 77], las que presentan mayor error entre las ecuaciones probadas.

Las pruebas realizadas a temperatura ambiente (20°C) y presiones de 10 y 20 bar, han estado limitadas al caudal máximo que suministra la instalación, pero aún así se aprecia la entrada en fluidización de los diferentes diámetros de partícula.

La presencia de dos máximos bien diferenciados en la mayoría de las curvas experimentales indica que hay dos tamaños de partícula preponderantes, tal como se vio en la tabla 4.1, de distribución de tamaños obtenida con los tamices. Se obtuvieron los tamaños 163 micras, y 325 micras, respectivamente.

Empleando la ecuación empírica que proporciona los resultados más cercanos a los experimentales, se observa una buena concordancia en las velocidades correspondientes al menor tamaño, 163 micras, pero no al de mayor, 325 micras (tabla 4.16). Esto puede ser indicio de que la composición de ambas fracciones no es idéntica, ya que no lo sería la densidad de estas partículas mayores. Lo cual corrobora lo dicho en el capítulo 4, de que el sólido suministrado por RTI parece ser una mezcla de dos poblaciones diferentes de sólido, esto es de, al menos, dos sólidos distintos.

En las figuras 4.23 y 4.24 se comparan los valores experimentales y calculados de las velocidades mínimas de fluidización .

En cualquier caso hay fluidización completa para valores de la velocidad del gas superiores a la mínima de fluidización de la fracción más gruesa.

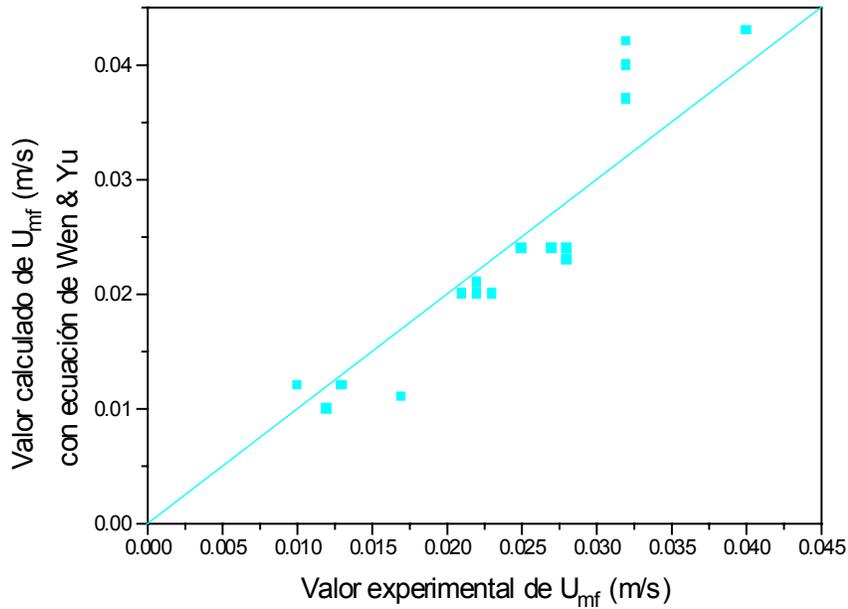


Figura 4.23 . Comparación entre los valores experimentales y calculados de la velocidad mínima de fluidización para el sólido RTI, en las diferentes condiciones de presión y temperatura ensayadas, empleando la ecuación de Wen & Yu [Wen 66], para los tamaños: 163 y 236 micras, correspondientes a los tamaños de la fracción más pequeña y medio en masa, respectivamente.

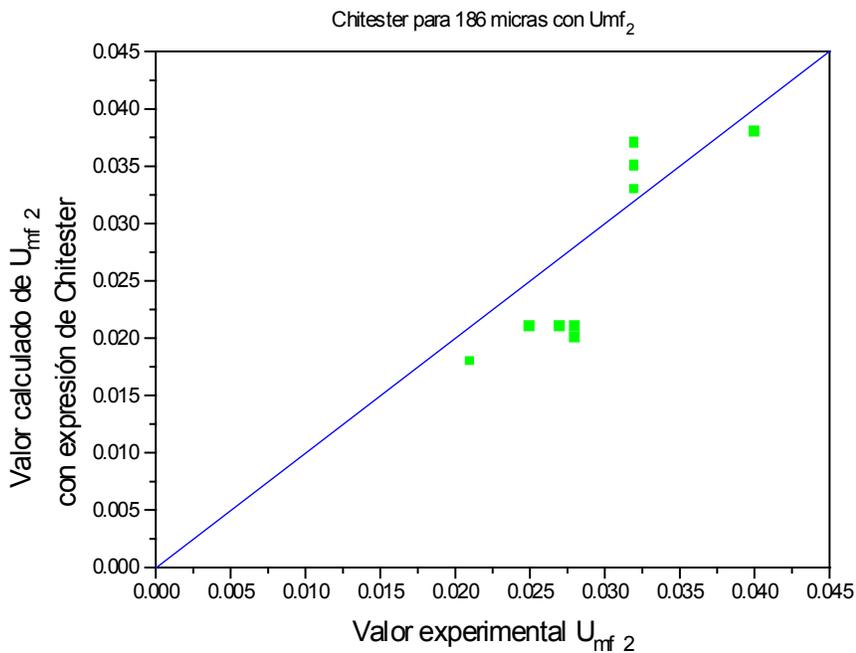


Figura 4.24 . Comparación entre los valores experimentales y calculados de la velocidad mínima de fluidización para el sólido RTI, en las diferentes condiciones de presión y temperatura ensayadas, empleando la ecuación de Chitester [Chitester 84], para el tamaño de 184 micras, tamaño medio en número.

Como conclusión de este estudio, se deduce que el sólido puede suponerse compuesto por dos fracciones, de acuerdo con la distribución de tamaños encontrada en el capítulo 4. A efectos prácticos se ha de tomar una velocidad mínima de fluidización igual a la correspondiente a la fracción de mayor tamaño.

Si se considera el sólido con dispersión de tamaños, de las ecuaciones ensayadas la ecuación de Wen & Yu [Wen 66] es la que presenta una mayor concordancia con los valores experimentales.

Cuando se considera un solo tamaño, empleando la U_{mf} correspondiente al comienzo de la fluidización de todas las fracciones, y se emplea el tamaño medio en número, la ecuación de Chitester et al [Chitester 84] presenta los valores más ajustados (figura 4.24), y si el tamaño medio de partícula empleado es obtenido como el promedio másico, la ecuación más ajustada a la realidad es, de nuevo, la de Wen & Yu [Wen 66] (tabla 4.16, figura 4.23).

4.16. PRUEBAS EN BLANCO.

Se ha realizado este tipo de prueba para comprobar la variación de la concentración del contaminante, H_2S , en el gas al pasar por el interior del equipo experimental, sin que intervenga el sorbente sólido.

Las pruebas han consistido en hacer pasar el gas por el calefactor, reactor, elementos de separación y enfriamiento, en las condiciones de trabajo de presión y temperatura similares a las de operación real, analizando su composición a la entrada y a la salida. El gas empleado corresponde a la composición nominal de ELCOGAS: 4 % CO_2 , 9% N_2 , 20 % H_2 , 1 % H_2S , y 66 % CO .

La temperatura del calefactor de entrada se ha variado desde temperatura ambiente hasta 500°C. Los ensayos de presión corresponden a los valores: 1, 10 y 13 bar_{rel}, representativos de la condiciones de trabajo. Se han empleado dos caudales diferentes de gas, para verificar la influencia del tiempo de residencia.

Para cada presión, la temperatura del calefactor se incrementó lentamente manteniendo el caudal de gas constante. Las muestras de gas se analizaron con el cromatógrafo de gases (Hewlett Packard 5890 II) a intervalos de 15 minutos.

Los resultados se muestran en las figuras siguientes.

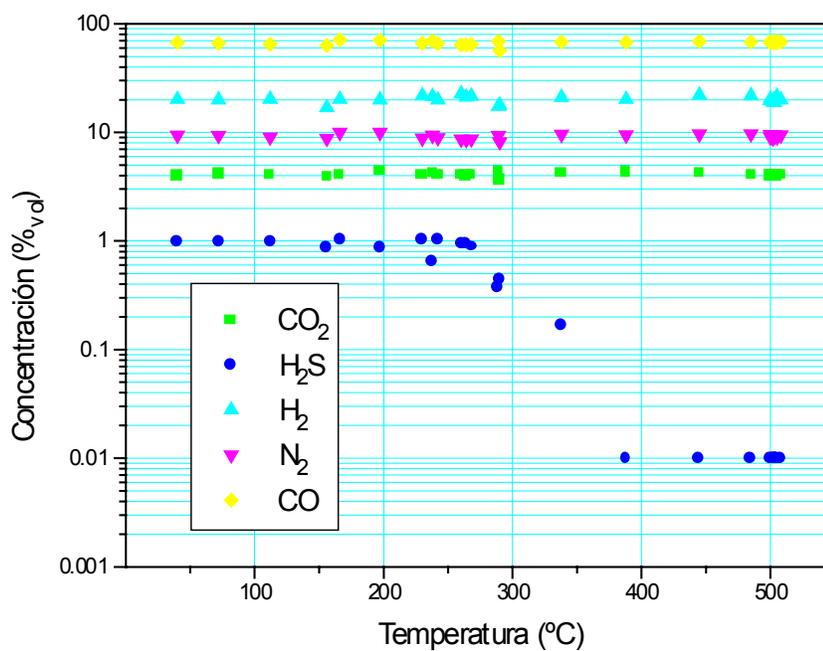


Figura 4.25. Prueba en blanco 1: Cambios en la composición del gas a 1 bar y 0.2 litros/minuto.

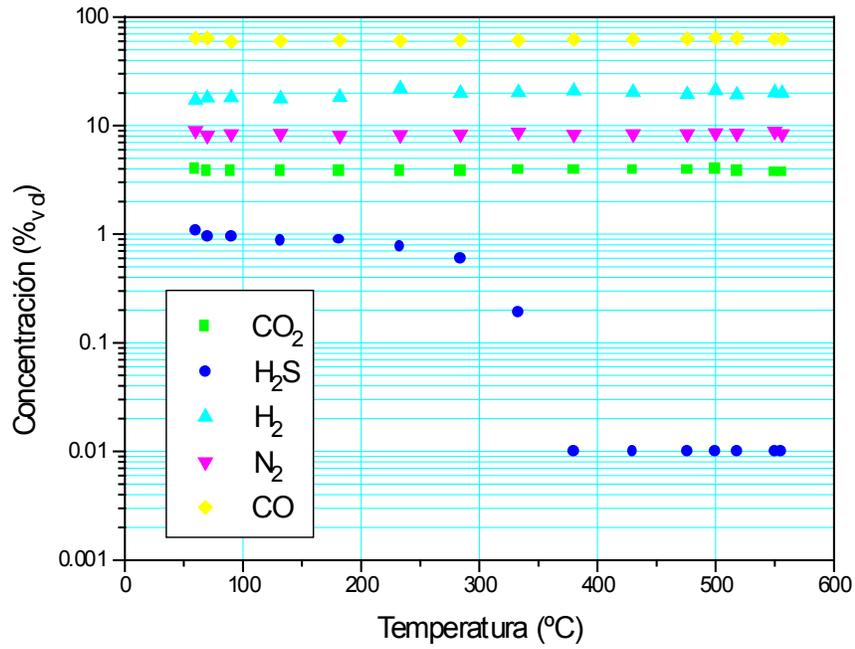


Figura 4.26. Prueba en blanco 2 : Cambios en la composición del gas a 1 bar y 0.2 litros/minuto. (2ª prueba en las mismas condiciones)

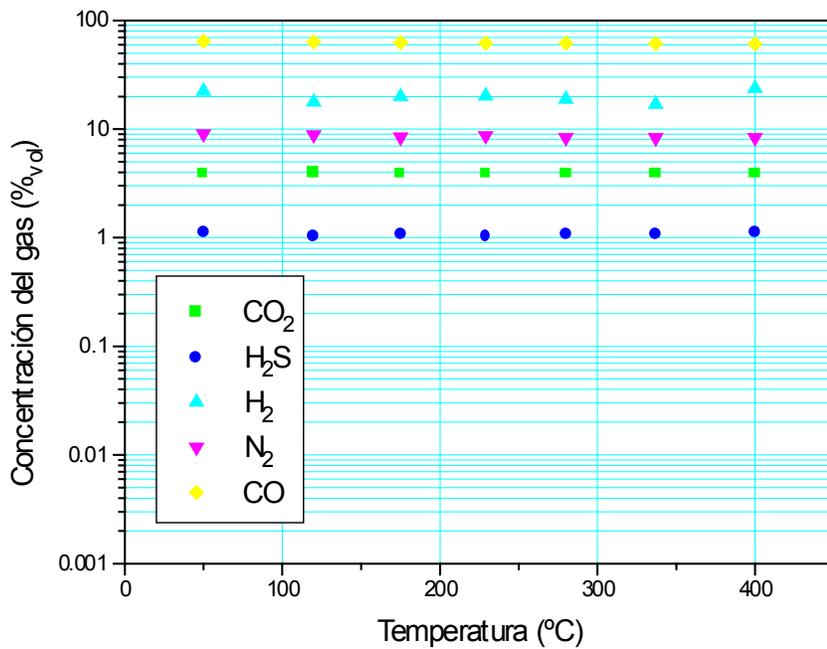


Figura 4.27. Prueba en blanco 3 : Cambios en la composición del gas a 1 bar y 16.5 litros/minuto.

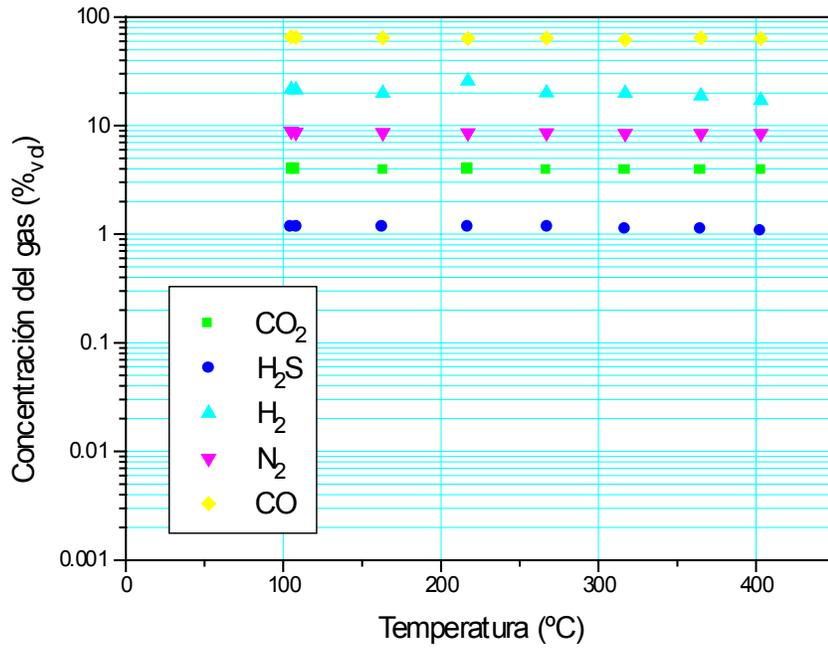


Figura 4.28. Prueba en blanco 4 : Cambios en la composición del gas a 10 bar y 10litros/minuto.

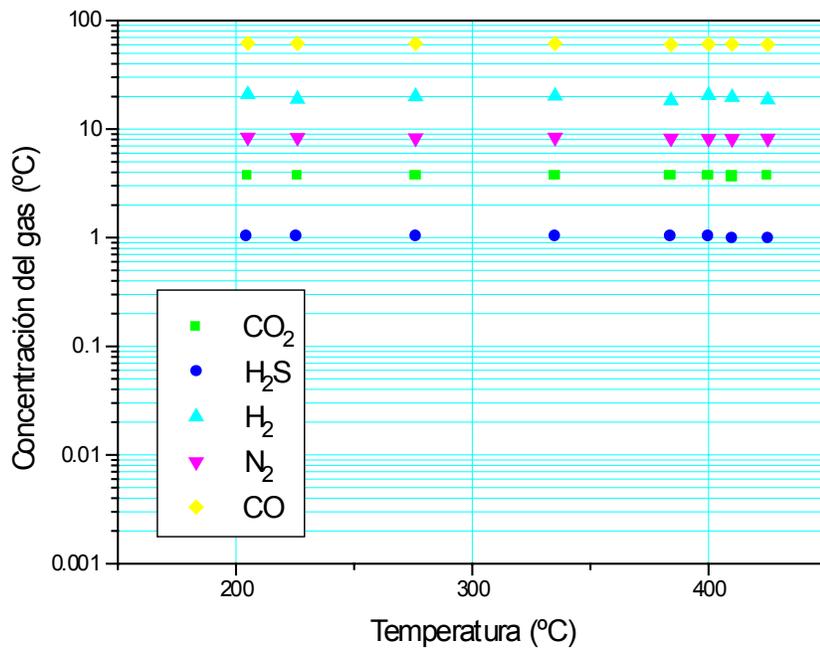


Figura 4.29. Prueba en blanco 5 : Cambios en la composición del gas a 13 bar y 14 litros/minuto.

Las conclusiones de la pruebas en blanco son las siguientes:

La figura 4.25 muestra las composiciones a 1 bar y 0.2 litros por minuto. Se observa que a temperaturas por encima de 350°C el porcentaje de H₂S disminuye. Se repitió la prueba para confirmar los resultados, figura 4.26. La justificación de esta disminución es la absorción del ácido sulfhídrico por las paredes metálicas de los conductos y el reactor.

Por el contrario empleando caudales similares a los necesarios para la operación con sorbente, figuras 4.27, 4.28 y 4.29 no se produce esta reducción en la presencia de sulfhídrico, ya que la cantidad absorbida pasar a ser muy pequeña frente al total de gas que circula.

Por tanto se puede concluir que bajo las condiciones de operación, la composición del gas no se ve afectada por el equipo, ni en la reducción del reactante gas, ni en el resto de componentes, manteniéndose inalterados los porcentajes de cada uno de ellos. Las posibles reacciones de equilibrio termodinámicamente, que podrían dar lugar a variación, son lo suficientemente lentas como para no afectar tampoco a la composición, en el tiempo de residencia del gas dentro del sistema.

