



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**DIMENSIONADO DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA
SÍNTESIS DE CATALIZADORES A PARTIR DE
CÁSCARAS DE CRUSTÁCEOS**

Autor:

Prieto Bastardo, Sara

Tutor:

Alonso Sánchez, Gloria Esther

Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente

Valladolid, julio 2025

RESUMEN

Este trabajo de fin de grado se centra en el dimensionado de una planta piloto para la síntesis de catalizadores de rutenio soportado sobre quitina a partir de cáscaras de crustáceos, en el proceso de valorización de este residuo.

Se ha desarrollado un estudio experimental en el laboratorio Presstech de la Universidad de Valladolid con cáscaras *Litopenaeus Vannamei* para producir el catalizador más eficaz siguiendo la vía de fabricación que maximiza el producto de interés con rendimientos del 98%: desmineralizar, desproteínizar y depositar el rutenio.

Se ha realizado el dimensionado de una planta piloto realizando 25 ciclos completos en un cuatrimestre (10 semanas) trabajando 8 h/d, con una producción de 22,2g de catalizador/ciclo. Se emplea un tanque agitado de 10L donde se produce la desmineralización de las cáscaras, una instalación de agua subcrítica para desproteínizar el sólido desmineralizado operando a 255°C, 190bar y 8s de tiempo de residencia, y un tanque de impregnación de rutenio de 6 L donde se sintetiza el catalizador. Además, se utiliza un filtro prensa tras la desmineralización y una centrífuga tras la desproteínización, ambos equipos ya disponibles en el laboratorio, para separar la fase líquida de la fase sólida. De esta forma, se obtienen como productos el catalizador Ru/quitina, el líquido filtrado (formiato de calcio y agua) y el líquido centrifugado rico en proteínas.

PALABRAS CLAVE

Desmineralizar, desproteínizar, catalizador, crustáceos, cáscaras y *Litopenaeus Vannamei*.

ABSTRACT

This final degree project focuses on the sizing of a pilot plant for the synthesis of chitin-supported ruthenium catalysts from crustacean shells, in the process of valorizing this waste.

An experimental study was conducted in the Presstech laboratory at the University of Valladolid using *Litopenaeus vannamei* shells to produce the most effective catalyst, using the manufacturing process that maximizes the product of interest with 98% yields: demineralization, deproteinization, and depositing ruthenium.

A pilot plant was designed, running 25 complete cycles in a four-month period (10 weeks) at a 8 h/d capacity, producing 22.2 g of catalyst per cycle. A 10 L stirred tank was used for shell demineralization, a subcritical water system operated at 255 °C, 190 bar, and a residence time of 8 s to deproteinize the demineralized solid, and a 6 L ruthenium impregnation tank was used to synthesize the catalyst. A filter press was used after demineralization, and a centrifuge was used after deproteinization, both of which were already available in the laboratory, to separate the liquid phase from the solid phase. The

products obtained were the Ru/chitin catalyst, the filtrate (calcium formate and water), and the protein-rich centrifuged liquid.

KEYWORDS

Demineralize, deproteinize, catalyst, crustaceans, shells and *Litopenaeus Vannamei*.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE	10
1.1 RESIDUOS DE LANGOSTINO.....	10
1.2 PRODUCTOS DE VALORIZACIÓN DE LAS CÁSCARAS DE LOS CRUSTÁCEOS.....	12
1.2.1 QUITINA.....	12
1.2.2 QUITOSANO.....	13
1.3 USO DE LA QUITINA COMO SOPORTE DEL CATALIZADOR.....	14
1.4 CATALIZADORES Ru/C DERIVADOS DE QUITINA.....	17
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS	20
CAPÍTULO 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE DIFERENTES ALTERNATIVAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE RUTENIO SOSPORTADOS SOBRE RESIDUOS DE CÁSCARA DE LANGOSTINO.....	21
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
3.1.1 MATERIA PRIMA	21
3.1.2 DESMINERALIZACIÓN	21
3.1.3 DESPROTEINIZACIÓN	25
3.1.4 CUANTIFICACIÓN QUITINA, CENIZAS Y PROTEÍNAS.....	28
3.1.4.1 Cuantificación de quitina	28
3.1.4.2 Cuantificación de cenizas.....	29
3.1.4.3 Cuantificación de proteínas	29
3.1.5 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	30
3.1.5.1 Soportes	30
3.1.5.2 Impregnación de rutenio.....	31
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES	32
3.2.1 VARIABLES DE LA ETAPA DE DESMINERALIZACIÓN. POTENCIA DE AGITACIÓN E INTENSIDAD DE MEZCLADO	32
3.2.2 SOPORTES.....	38
3.2.2.1. SOPORTE 1.....	38
3.2.2.2. SOPORTE 2.....	39
3.2.2.3. SOPORTE 3.....	40
3.2.2.4. SELECCIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADOR.....	41
CAPÍTULO 4. DIMENSIONADO BÁSICO DE LA UNIDAD DE DESMINERALIZACIÓN DE CÁSCARA DE CRUSTÁCEOS EN LA PRODUCCIÓN DE QUITINA	42

4.5.2.4. CÁLCULO TIEMPO DE LAVADO.....	78
4.5.2.2. CÁLCULO TIEMPO TOTAL DE UN CICLO DE FILTRACIÓN.....	78
4.5.3 DIMENSIONADO DEL TANQUE DE IMPREGNACIÓN DE RUTENIO (R-107).....	78
4.5.3.1. DATOS DE PARTIDA.....	78
4.5.3.2. CÁLCULOS JUSTIFICATIVOS.....	79
4.5.3.2.1. Propiedades del sólido.....	79
4.5.3.2.2. Cálculo número de Reynolds.....	82
4.5.3.2.3. Cálculo coeficiente de transmisión de calor.....	82
CAPÍTULO 5. SEGURIDAD.....	87
CAPÍTULO 6. INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD	88
CAPÍTULO 7. IMPACTO AMBIENTAL.....	96
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	97
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA.....	98
CAPÍTULO 9. ANEXOS.....	102
ANEXO 1. SELECCIÓN DE MATERIALES	103
ANEXO 2. DIAGRAMA DE BLOQUES	109
ANEXO 3. DIAGRAMA DE FLUJO	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la quitina.....	13
Figura 2. Estructura química del quitosano.....	14
Figura 3. Uso de quitina como soporte catalítico.....	14
Figura 4. Estructura química de los nanocatalizadores derivados de quitina	15
Figura 5. Síntesis de 1,2,3-triazoles en presencia de OSPs-CuBr	16
Figura 6. Síntesis de benzo[a]pirano(2,3-c)fenazinas en presencia de nano-quitina/ZnO	17
Figura 7. Hidrogenación de furfural sobre catalizador Ru–MoOx/C	18
Figura 8. Hidrogenación de compuestos aromáticos en agua sobre Ru/quitina	19
Figura 9. Reactor Afora 110 para la desmineralización	22
Figura 10. Embudo Büchner y matraz Kitasato para la filtración	24
Figura 11. Estufa de secado Memmert UE-500.....	25
Figura 12. Montaje experimental para la desproteínización de la cáscara en agua subcrítica.....	26
Figura 13. Centrífuga Magnus 22 R para la etapa de desproteínización	28
Figura 14. Baño de ultrasonidos J.P.Selecta	31
Figura 15. Curva de potencia del reactor en el proceso de desmineralización	33
Figura 16. Curva de potencia para distintos agitadores	35
Figura 17. Curvas características de la bomba del filtro prensa	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición general de las cáscaras de langostino.....	11
Tabla 2. Composición mineral de las cáscaras de <i>Litopenaeus Vannamei</i>	12
Tabla 3. Composición de la materia prima en base seca. Humedad = 3,0 ±0,2 %.....	21
Tabla 4. Dimensiones reactor Afora 110	23
Tabla 5. Condiciones de desmineralización	23
Tabla 6. Especificaciones técnicas del filtro usado en filtración a vacío.....	24
Tabla 7. Condiciones de los experimentos de desproteización. Concentración de sólidos en el reactor = 2%	26
Tabla 8. Potencia consumida del agitador en el proceso de desmineralización. Tanque con 200 mL de ácido fórmico 1M + 12,5 gramos de cáscara, 30°C y 60 rpm.....	32
Tabla 9. Criterios de semejanza geométrica	36
Tabla 10. Criterios de cambio de escala.....	36
Tabla 11. Efecto de la adición de bolas en el reactor de desmineralización.....	37
Tabla 12. Experimentos de desmineralización	38
Tabla 13. Experimentos de desproteización de cáscara en agua subcrítica (soporte 1).....	39
Tabla 14. Experimentos de desproteización de cáscara en agua subcrítica (soporte 2).....	39
Tabla 15. Experimentos de desmineralización de cáscara previamente desproteizada.....	40
Tabla 16. Síntesis de catalizadores.....	41
Tabla 17 Composición de la materia prima utilizada en el diseño	43
Tabla 18. Propiedades del agua tipo I.....	45
Tabla 19. Propiedades del agua tipo II	45
Tabla 20. Propiedades del agua tipo III	45
Tabla 21. Tabla de corrientes del diagrama de flujo	49
Tabla 22. Acrónimos del PFD.....	56
Tabla 23. Composición sólido desmineralizado por carga	57
Tabla 24. Composición soporte para la síntesis de catalizador	58
Tabla 25. Sólido que entra al tanque de impregnación de rutenio	59
Tabla 26. Datos obtenidos en los balances de materia y energía	59
Tabla 27. Datos de partida del tanque prototipo de desmineralización	63
Tabla 28. Dimensiones reactor prototipo desmineralización escala mayor.....	65
Tabla 29. Esfuerzos máximos permisibles según el código BPVC ASME sección VIII div.1.	68
Tabla 30. Eficiencia máxima permitida según el código BPVC ASME sección VIII div.1.....	69

Tabla 31. Espesores mínimos de pared en función del diámetro del recipiente.	69
Tabla 32. Parámetros característicos del tanque modelo de impregnación de rutenio.	79
Tabla 33. Parámetros característicos del tanque prototipo de impregnación de rutenio.	79
Tabla 34. Factores típicos en España para las emisiones de efecto invernadero.	94

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

1.1. RESIDUOS DE LANGOSTINO

Litopenaeus vanammei es conocido como camarón blanco, langostino blanco, langostino del pacífico o langostino patiblanco, ya que es originario de las costas orientales del Océano Pacífico, en aguas cuya temperatura es superior a 20°C durante todo el año (Briggs, Crespi, & New, 2009).

Se trata de un crustáceo azulado verdoso pálido con apariencia traslúcida, que presenta una coloración anaranjada en la parte gástrica. Su cuerpo se divide en tres zonas diferenciadas: cefalotórax, abdomen y télson; encontrándose la mayor parte de sus órganos en la zona del cefalotórax (Bioaquafloc, n.d.).

Debido a que los recursos naturales son limitados se emplean un conjunto de técnicas para la crianza de especies acuáticas, vegetales y animales, siendo actualmente el langostino blanco una de las especies más empleadas en la acuicultura (Acuicultura de España, n.d.). Además, tiene un gran valor a nivel industrial, ya que se pueden obtener muchos subproductos de los tratamientos de su carne y caparazón como la quitina y el quitosano (Cahú et al., 2012) (El Knidri et al., 2018).

Es la especie con mayor producción mundial por acuicultura. Según estadísticas de la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), en 2022, la producción global de *Litopenaeus vannamei* se mantenía en torno a 5,8 millones de toneladas, representando aproximadamente el 85 % de la producción total de langostino (Asmild et al., 2023). Además, en Fuerteventura (Canarias) se está lanzando una nueva granja de producción industrial que espera generar 40 toneladas el primer año, con proyección de hasta 280–300 toneladas en cinco años, y a medio plazo 3000 toneladas anuales en toda España (AquaHoy, 2022).

La producción industrial de estos langostinos genera una gran cantidad de residuos orgánicos, principalmente en forma de exoesqueletos. Estas cáscaras, que representan entre el 20 % y el 50 % del peso del animal, contienen principalmente quitina, proteínas y carbonato cálcico y, mediante procesos como la desproteínización, desmineralización y carbonización controlada, pueden obtenerse productos de alto valor añadido, pero a menudo son desechadas sin tratamiento adecuado (FAO, 2024). La acumulación de estos residuos puede generar problemas de contaminación y contribuir a las emisiones de gases de efecto invernadero. La valorización de estos subproductos permite minimizar estos impactos y avanzar hacia una gestión más sostenible de los residuos acuícolas (Briggs, Crespi, & New, 2009).

El proceso de producción de los langostinos se compone de varias etapas técnicas que garantizan tanto el rendimiento productivo como la sostenibilidad del proceso. En primer lugar, se seleccionan reproductores genéticamente mejorados y a partir del desove, los huevos fecundados eclosionan y atraviesan diversas fases larvarias: nauplio, zoea, mysis y postlarva

(Martínez-Porchas & Martínez-Córdova, 2012). Este proceso se lleva a cabo en criaderos, donde la calidad y condiciones del agua, la alimentación con microalgas, Plancton y piensos especializados son fundamentales para la supervivencia (Bioaquafloc, s.f.).

En la etapa de crecimiento, los langostinos se deshacen de su exoesqueleto, llamado cutícula, una matriz de cuatro capas que aporta soporte, rigidez e impermeabilidad al cuerpo, a través de la hidrólisis de componentes cuticulares y sintetizan un nuevo exoesqueleto que se adapte al tamaño del cuerpo. Este proceso, conocido como muda o ecdisis, se repite varias veces durante el ciclo de la vida de los langostinos (Corteel et al., 2012).

Finalmente, una vez alcanzado el peso comercial, se realiza la cosecha de los langostinos, se lavan, clasifican, pelan (generando subproductos como cáscaras), y se congelan o envasan para su uso culinario y comercialización nacional e internacional (Bioaquafloc, s.f.).

En este TFG se va a trabajar con mudas de *Litopenaeus Vannamei* proporcionadas por la empresa Noray Seafood, en concreto de sus instalaciones en Medina del Campo (Valladolid).

La Tabla 1 recoge la composición media de las cáscaras del langostino blanco (El Knidri et al., 2018) (Ploydee & Chaiyanan, 2014), mientras que la composición de la parte mineral (Núñez-Gómez et al., 2021) se muestra en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición general de las cáscaras de langostino (El Knidri et al., 2018) (Ploydee & Chaiyanan, 2014)

Composición	Cantidad (%)
Proteínas	25-40
Quitina	15-30
Minerales	20-50
Humedad	5-15
Lípidos	1-3

Tabla 2. Composición mineral de las cáscaras de *Litopenaeus Vannamei* (Núñez-Gómez et al., 2021)

Elemento	Cantidad ppm (mg/kg)
Ti	80,98 ± 0,13
Fe	43,12 ± 0,54
Zn	22,32 ± 0,70
Mn	10,86 ± 0,93
Cu	9,50 ± 0,67
Al	6,80 ± 0,26
Cr	0,55 ± 0,12
Ni	0,31 ± 0,09

Elemento	Cantidad % (g/kg)
Ca	44,61 ± 5,56
Mg	3,86 ± 1,70
K	1,67 ± 1,28
Sr	1,22 ± 0,87
Na	0,85 ± 0,22
Ba	0,23 ± 0,06

1.2. PRODUCTOS DE VALORIZACIÓN DE LAS CÁSCARAS DE LOS CRUSTÁCEOS

1.2.1. QUITINA

La quitina es un polisacárido estructural natural insoluble en agua y disolventes comunes, presente en el exoesqueleto de crustáceos. Representa uno de los biopolímeros más abundantes en el planeta, solo superado por la celulosa, y está compuesto por cadenas lineales del monómero N-acetil-D-glucosamina unido mediante enlaces β - 1,4-glucosídicos, como se puede observar en la Figura 1 (Mármol et al., 2011).

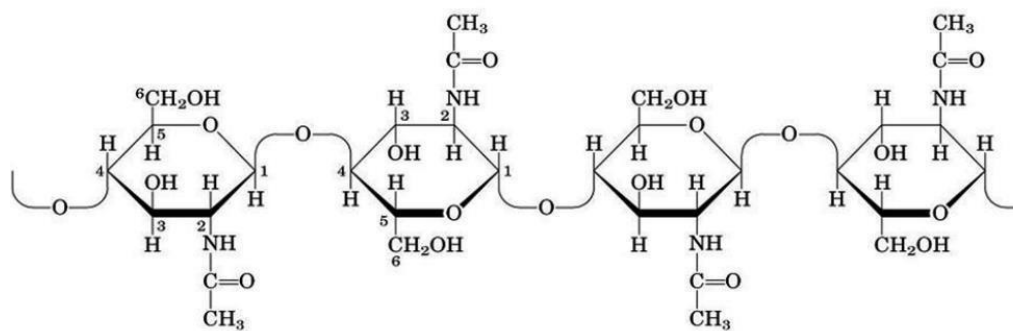


Figura 1. Estructura química de la quitina (Mármol et al., 2011)

Se caracteriza por su alta cristalinidad, debido a la presencia de puentes de hidrógeno en su estructura, baja solubilidad y propiedades antimicrobianas, lo que la convierte en un material interesante para aplicaciones biomédicas, agroindustriales y medioambientales.

La quitina y los biomateriales a base de quitina se han utilizado para desarrollar alimentos funcionales, suplementos dietéticos y materiales biomédicos degradables, y presentan numerosos avances en las áreas de nutrición, diagnóstico, salud y energía. Además, resultan beneficiosos en lucha contra el cáncer, la regulación gastrointestinal, la pérdida de peso y la reducción de colesterol (Lv et al., 2023).

Su extracción de las cáscaras de langostino requiere procesos químicos secuenciales de desproteización y desmineralización, que permiten aislarla en forma purificada y así poder utilizarla en aplicaciones biológicas (FAO, 2024). Además, también se emplean otros métodos para su extracción, físicos o biológicos, ya sean simples o combinados, que deben optimizarse para minimizar la degradación y reducir los niveles de impurezas en la quitina (El-araby et al., 2022).

1.2.2. QUITOSANO

El quitosano, principal derivado de la quitina, es un amino-polisacárido compuesto por unidades de N- acetil-D-glucosamina y D-glucosamina, enlazadas entre sí por enlaces glucosídicos β (1-4) con grupos amino protonados en las posiciones 2 y 3 del anillo de glucosamina, como se muestra en la Figura 2. Se obtiene por desacetilación parcial de la quitina en medio alcalino y las condiciones de temperatura, presión, concentración y tiempo determinan el peso molecular del polímero y su grado de desacetilación. Si el grado de desacetilación de la quitina está entre 50% y 90% recibe el nombre de quitosano; en cambio, si es del 100%, se denomina quitano (David Giraldo Pedraza, 2015).

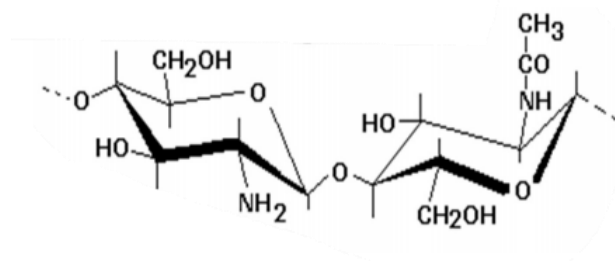


Figura 2. Estructura química del quitosano (Mármol et al., 2011)

El quitosano tiene propiedades antimicrobianas, por lo que se usa en productos para el cuidado personal, y gran capacidad para la formación de geles, para recubrir alimentos prolongando su vida útil (Nour et al., 2024).

Como polímero natural tiene gran potencial en numerosas aplicaciones relacionadas con la medicina, salud, agricultura y cosmética. Se utiliza en el refuerzo de uñas y huesos, películas como recubrimiento de frutos, liberación de agroquímicos, en biocidas, en el tratamiento de aguas como agente filtrante..., siendo uno de los usos más relevantes la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados (David Giraldo Pedraza, 2015).

1.3. USO DE LA QUITINA COMO SOPORTE DE CATALIZADOR

Este proceso permite convertir un subproducto de la acuicultura en un material funcional para aplicaciones de alta tecnología y bajo impacto ambiental, como se aprecia en la Figura 3.

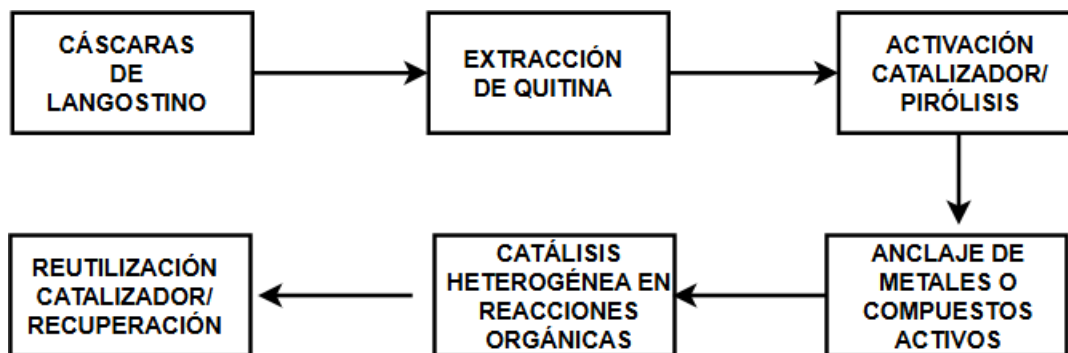


Figura 3. Uso de quitina como soporte catalítico (Esquema de elaboración propia)

La quitina, un biopolímero natural abundante en los exoesqueletos de crustáceos como *Litopenaeus vannamei*, ha demostrado ser una línea prometedora como soporte para catalizadores heterogéneos, gracias a su estructura fibrilar, estabilidad térmica moderada, origen

renovable y la alta disponibilidad de grupos funcionales (hidroxilo y amino) que permiten su funcionalización.

Estos grupos activos facilitan la inmovilización de metales como Pd, Cu, Ni o Zn, así como compuestos orgánicos, generando materiales catalíticos eficientes en reacciones de oxidación, hidrogenación y síntesis orgánica (Pérez-Mendoza et al., 2020). A diferencia de soportes sintéticos, la quitina ofrece varias ventajas ecológicas, ya que es biodegradable, renovable y su obtención revaloriza residuos de la industria acuícola (Aranaz et al., 2010).

Además, la modificación química de la quitina mediante desacetilación parcial, para obtener quitosano, o funcionalización selectiva permite controlar su acidez superficial, porosidad y afinidad con el catalizador anclado, ampliando su aplicabilidad en catálisis verde (Kumar et al., 2021).

Hasta ahora, se ha utilizado la quitina como soporte de catalizador de dos formas, siendo la primera de ellas la vía de fabricación en la que se centra este TFG.

- **Como polímero quitina/quitosan**

La quitina, un valioso polímero aminopolisacárido, posee gran capacidad de quelación de iones metálicos, lo que la convierte en un catalizador adecuado para reacciones químicas, para soportar ZnO o CuBr, aumentando las velocidades de reacción, haciéndolos más selectivos y permitiendo nuevas vías de reacción, Figura 4.

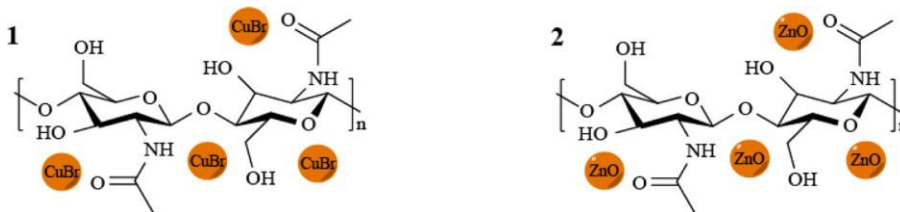


Figura 4. Estructura química de los nanocatalizadores derivados de quitina (Hamidinasab et al., 2025)

Se utilizó CuBr soportado en polvo de concha de ostra de desecho (OSP-CuBr) como catalizador heterogéneo eficiente para la síntesis de derivados de triazol, como se aprecia en la Figura 5. Tras realizarse un estudio con varias sales de cobre junto con diferentes soportes, se confirmó que la combinación de OSP y CuBr mostró el mejor rendimiento. Por tanto, las moléculas de quitina y proteína en las partículas de OSP ayudaron a quelar el CuBr, mejorando la estabilidad del catalizador, que se pudo reutilizar ocho veces sin perder actividad catalítica (Hamidinasab, Salehi, Mostafavi, Bodaghifard, Foroumadi, Akbari, & Khoobi, 2025).

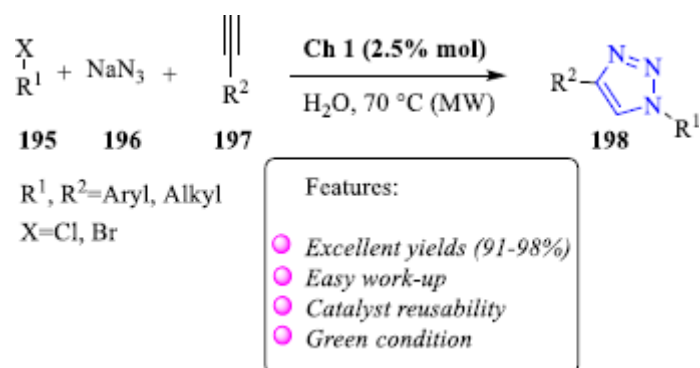


Figura 5. Síntesis de 1,2,3-triazoles en presencia de OSPs-CuBr (Hamidinasab et al., 2025)

Además, también se desarrolló un bionanocatalizador de quitina soportado sobre ZnO altamente eficiente, para sintetizar derivados de benzopirano-fenazina, que se construyó combinando α -quitina extraída del hueso de sepia del Golfo Pérsico con una solución acuosa de Zn, Figura 6. Esta reacción transforma los residuos en catalizadores útiles y permite el reciclaje (Hamidinasab et al., 2025)

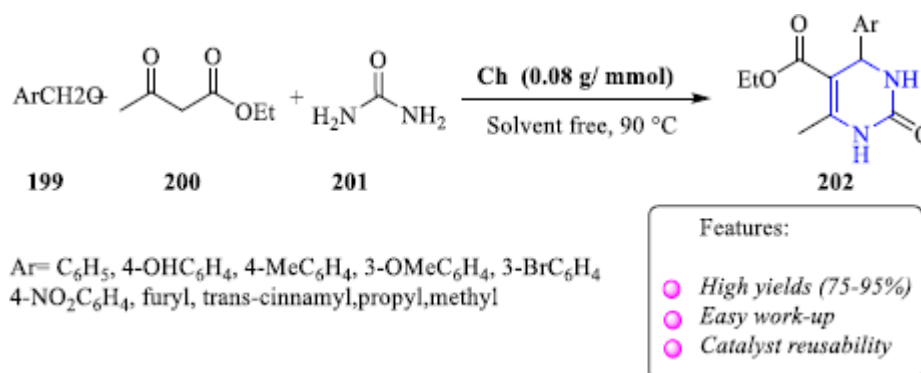


Figura 6. Síntesis de benzo[a]pirano(2,3-c)fenazinas en presencia de nano-quitina/ZnO (Hamidinasab et al., 2025)

- **Material de carbón poroso naturalmente dopado con nitrógeno derivado de quitina, preparado por calcinación de la quitina (pirólisis)**

En un estudio más reciente (Liu et al., 2025), se diseñó la preparación de un catalizador bifuncional rentable a partir de quitina carbonizada dopada con nitrógeno, utilizada como soporte para nanopartículas de aleación NiCo. El material obtenido mostró una alta eficiencia y actividad tanto para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) como para la reacción de evolución de oxígeno (OER), muy importantes para las celdas de combustible.

La estructura porosa tridimensional obtenida mediante carbonización y activación con KCl permitió una alta dispersión de los metales activos, además de una conductividad mejorada y una superficie electroquímicamente activa de más de 400 cm², superando incluso a catalizadores comerciales basados en Pt/C.

El compuesto Ni₁Co₃-K logrado, se perfila como catalizador asequible, eficaz y renovable en aplicaciones comerciales, ya que posee una diferencia de potencial baja, de 0,85 V, estabilidad cíclica a largo plazo, resistencia superior al metanol y elevada área superficial electroquímicamente activa. Además, sus materias primas, su síntesis sencilla y la ausencia de metales preciosos, reducen significativamente el coste de su implementación comercial, lo que le otorga un gran potencial de aplicación en baterías de metal-aire y pilas de combustible.

Otros ejemplos de reacciones en las que el metal es depositado sobre quitina pirolizada son:

- **Hidrogenación de nitroaromáticos:** quitina modificada con nanopartículas de Pd ha sido utilizada para reducir compuestos nitroaromáticos a anilinas, bajo condiciones suaves y con alta selectividad (Kumar et al., 2021).
- **Reacciones de acoplamiento tipo Suzuki:** quitina funcionalizada con iones de Pd permite llevar a cabo reacciones C–C con buena estabilidad y capacidad de reutilización del catalizador (Pérez-Mendoza et al., 2020).

1.4. CATALIZADORES Ru/C DERIVADOS DE QUITINA

Los catalizadores de rutenio soportado en carbono (Ru/C) son materiales clave en catálisis heterogénea debido a su estabilidad térmica, alta actividad catalítica y eficiencia en condiciones suaves. Son principalmente utilizados en reacciones de hidrogenación, oxidación selectiva y reformado catalítico, tanto en química fina como en procesos industriales. (Liu et al., 2020). Estos catalizadores son especialmente eficientes en la hidrogenación de compuestos aromáticos y olefinas, incluso en medios acuosos, así como en reacciones de desoxigenación e hidredesoxigenación orientadas a la conversión de biomasa en biocombustibles y procesos tipo Fischer-Tropsch para llevar a cabo la producción de hidrocarburos (Zhao et al., 2019).

La quitina, tras su transformación en materiales carbonosos, proporciona una plataforma renovable y funcional para la preparación de catalizadores con Rutenio (Ru). La ventaja principal es su capacidad para generar soportes carbonosos dopados con nitrógeno (N-C), que mejoran la dispersión metálica, la conductividad y la estabilidad térmica.

Se pueden fabricar catalizadores de Ru/C derivados de quitina natural o de quitina pirolizada.

Se desarrolló un catalizador bimetalico a partir de biowaste, en el que se combinó Ru y MoOx con quitina en un único paso de pirólisis. Calentando a 700 °C bajo N₂, la biowaste-quitina se convierte en carbono dopado con nitrógeno, sirviendo como soporte para nanopartículas de Ru y MoOx (~2–5 nm), quedando bien dispersas en la matriz de carbono.

El catalizador resultante, Ru–MoOx/C, alcanzó una selectividad del 92 % en la hidrogenación directa de furfural a tetrahydrofuryl alcohol, con una eficiencia mayor del 85 % y una buena reutilización durante cinco ciclos.

En la Figura 7 se muestra la ruta de hidrogenación de furfural en la que el catalizador Ru–MoOx/C derivado de quitina guía la reacción hacia el producto deseado (THFA), siendo altamente efectivo y evitando reacciones secundarias indeseadas.

Este enfoque representa una estrategia eficaz de valorización de residuos de quitina en catalizadores tipo Ru/C con alto potencial industrial, mejorando la estabilidad térmica y favoreciendo la interacción metal-soporte (Cao et al., 2019).

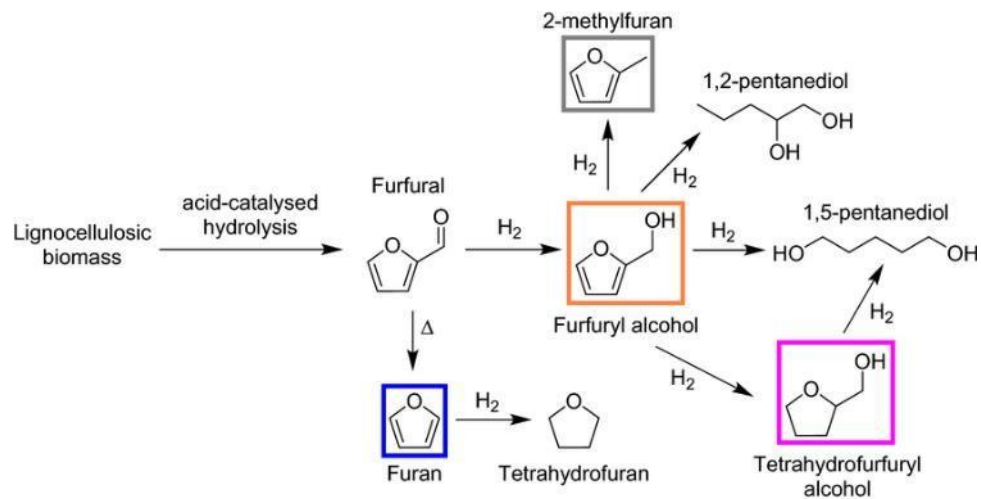


Figura 7. Hidrogenación de furfural sobre catalizador Ru–MoOx/C (Jiang & Yang, 2022)

Aunque la mayoría de los catalizadores heterogéneos de rutenio utilizan soportes carbonosos obtenidos por pirólisis, algunos estudios recientes demuestran que la quitina natural actúa como soporte eficaz sin tratamiento térmico previo ofreciendo una alternativa más sostenible al uso de soportes carbonizados, como sucede en la hidrogenación de compuestos aromáticos a ciclohexanos, Figura 8, en la que se llevó a cabo la preparación de nanopartículas de Ru soportadas directamente sobre quitina sin pirolizar en condiciones acuosas casi neutras (Zong et al., 2016).

En este estudio, se utilizó RuCl₃ como precursor metálico, que fue reducido in situ sobre quitina mediante borohidruro de sodio (NaBH₄) en agua. La quitina, además de constituir el soporte físico, también actuó como estabilizante de las nanopartículas metálicas para obtener partículas de tamaño uniforme (2–3 nm), bien distribuidas y sin agregación.

El catalizador fue evaluado en la hidrogenación selectiva de compuestos aromáticos como tolueno, anisol y fluorobenceno, obteniéndose conversiones superiores al 95 % y selectividades mayores al 90 % hacia los productos completamente hidrogenados. Además, mostró una frecuencia de recambio (TOF) de 6000 h^{-1} y un número de recambio (TON) de 3000, basado en la cantidad de H_2 consumido, siendo valores que compiten con catalizadores comerciales de Ru soportados sobre carbón activado.

La reacción se lleva a cabo en agua como único disolvente, bajo presión moderada de H_2 (1,5 MPa) y a temperaturas de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que convierte a este sistema en un ejemplo de catálisis verde. Además, el catalizador mantuvo una conversión del 87 % después de siete ciclos de reutilización, siendo recuperado cada vez por centrifugación, demostrando su estabilidad y potencial de escalado.

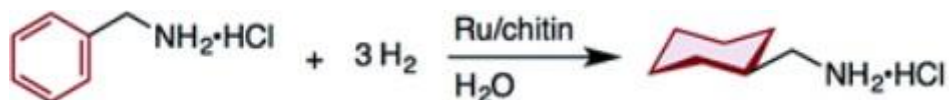


Figura 8. Hidrogenación de compuestos aromáticos en agua sobre Ru/quitina (Zong et al., 2016).

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO Y JUSTIFICACIÓN

2.1. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS

Este TFG tiene dos objetivos globales:

1. Evaluar experimentalmente la preparación de soportes de catalizador a partir del residuo formado por el exoesqueleto de *Litopenaeus Vannamei*
2. Realizar el dimensionado básico de algunos equipos de una planta piloto para la preparación de catalizadores metálicos soportados en quitina extraída de cáscaras de langostino.

Estos dos objetivos se concretan en los siguientes objetivos específicos.

- 1.1. Evaluar experimentalmente la influencia de las etapas de desmineralización con ácido fórmico y desproteización en agua subcrítica de exoesqueletos de *Litopenaeus Vannamei* en la preparación de soportes catalíticos.
- 1.2. Obtener los parámetros experimentales necesarios para el cambio de escala del tanque de desmineralización.
- 1.3. Definir, a partir del estudio experimental, la secuencia de etapas más adecuada para la preparación del soporte catalítico, así como los rendimientos necesarios para los balances de materia.
- 2.1. Plantear el PFD de una planta piloto para la preparación de catalizadores Ru/quitina
- 2.2. Realizar el dimensionado del tanque agitado para la desmineralización y del tanque de deposición de rutenio para una planta piloto con un factor de cambio de escala 10:1.

CAPÍTULO 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE DIFERENTES ALTERNATIVAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE RUTENIO SOPORTADOS SOBRE RESIDUOS DE CÁSCARA DE LANGOSTINO

3.1. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1. MATERIAS PRIMAS

En este TFG se va a trabajar con un residuo de *Litopenaeus Vannamei* proporcionado por la empresa Noray Seafood en el mes de octubre de 2024, de sus instalaciones en Medina del Campo (Valladolid). La caracterización de esta materia prima ha sido realizada por el estudiante predoctoral Mauricio M. de Souza en el laboratorio del grupo PressTech de la Universidad de Valladolid.

La Tabla 3 recoge la composición de la materia prima utilizada en la parte experimental de este TFG.

Tabla 3. Composición de la materia prima en base seca. Humedad = 3,0 ± 0,2 %

CONTENIDO (%)	BASE SECA
	Av (%)
HUMEDAD	-
ÁCIDOS GRASOS	0,30±0,20
CENIZA (MINERALES)	57,40±1,40
QUITINA	12,16±0,05
PROTEÍNA	12,80±0,30
TOTAL	82,66±1,95

ANÁLISIS ELEMENTAL (%)	Av (%)
C	22,96±0,12
H	2,91±0,04
N	3,98±0,02
TOTAL	29,90±0,20

3.1.2. DESMINERALIZACIÓN

La cáscara de crustáceos es un residuo sólido que genera problemas ambientales, pero debido a su composición rica en quitina, se ha convertido en una materia prima de alto valor con varias aplicaciones, como la producción de quitosano y de oligosacáridos de quitina (COS). Para la extracción de estos compuestos, es necesario una etapa previa de desmineralización de las cáscaras, cuyo objetivo es eliminar los componentes inorgánicos, principalmente carbonato cálcico (CaCO₃), presentes en el exoesqueleto de

los crustáceos. Este proceso puede realizarse mediante la extracción con ácidos, con enzimas específicas o a través de fermentación microbiana (Nour et al., 2024).

Este TFG se centra en la desmineralización de cáscara de langostinos mediante ácido fórmico, alternativo al tradicional ácido clorhídrico por ser más benigno desde el punto de vista ambiental, para eliminar el carbonato de calcio, mineral mayoritario de estas cáscaras, lo que se logra mediante la siguiente reacción [R1].

El ácido fue preparado a partir de ácido fórmico comercial de 1,22 g/mL de densidad, con un volumen de 37,72 mL por litro para alcanzar la concentración 1 M deseada. El tipo de ácido y la concentración se determinaron en un trabajo previo del grupo, ya que se demostró que este ácido y concentración son adecuados para desmineralizar la cáscara (Neila Nieto Cid, 2024).



Se empezó desmineralizando, usando el baño termostático digital Ecoline Star E100 LAUDA® con 6 puestos a 30°C que permite agitar las muestras sólido-líquido, pero al añadir la disolución de ácido fórmico 1 M en cada Erlenmeyer de 250 mL, sobre una cantidad de cáscara determinada, 12,5 gramos, se generaba mucha espuma (mayor contenido mineral en comparación con la materia prima utilizada en el trabajo previo (Neila Nieto Cid, 2024)) y se desbordaba debido a la desorción de CO₂, por lo que no quedaba apenas líquido. Por tanto, aunque con el baño multipuesto se pierde menos cáscara, se optó por desarrollar esta etapa en un reactor de vidrio de 1 litro con agitación mecánica, en concreto un reactor Afora 110 (Figura 9), cuyos valores característicos necesarios para el escalado se recogen en la Tabla 4, y con las condiciones de operación reflejadas en la Tabla 5.



Figura 9. Reactor Afora 110 para la desmineralización

La desmineralización en un reactor semicontinuo con agitador de palas Heidolph RZR 2021, con velocidad controlada (60 rpm) y un sistema de calefacción externo (camisa) para controlar la temperatura, se realiza de forma más controlada y eficiente, permitiendo el tratamiento de mayor volumen de biomasa. Como en la camisa existen pérdidas de calor en el recorrido, la temperatura de operación se controla mediante el baño de agua que circula por el encamisado, para evitar que la temperatura disminuya por dichas pérdidas.

Además, se añadieron bolas de plástico para intentar romper la espuma y tener un medio más homogeneizado.

Tabla 4. Dimensiones reactor Afora 110

PARÁMETRO	VALOR (cm)
Diámetro del agitador (D)	9,5
Diámetro del Tanque (D_T)	10,0
Altura del líquido en el tanque (H_L)	3,5
Posición del agitador respecto al fondo (z_A)	1,5
Altura del Tanque (H_T)	20,0

Tabla 5. Condiciones de desmineralización

Concentración ácido fórmico	1 M
Temperatura	30°C
Velocidad de rotación	60 rpm
Masa de cáscara	12,5 gramos
Tiempo de mezcla	10 minutos

- El procedimiento llevado a cabo en los diferentes experimentos siempre es el mismo.

En primer lugar, se enciende el vatímetro para cuantificar la potencia consumida en el proceso y el baño de calentamiento, cuyo cabezal es de la marca Tectron Bio-100 (Pselecta), fijando una temperatura de 30°C. A continuación, se prepara la disolución de ácido fórmico 1 M (18,86 mL de ácido fórmico con 0,5 L de agua tipo III) y la muestra, para la cual se pesan aproximadamente 12,5 g del sólido en la balanza analítica Adventurer Pro Analytical modelo con una precisión de 0,1 mg. Se introducen en el reactor 100 mL de la disolución de ácido fórmico, la cáscara, se enciende durante 5 minutos a una agitación de 60 rpm y una posición del agitador sobre el fondo del recipiente de 1,5 cm, y se vuelve a echar otros 100 mL de la disolución.

Una vez pasados los 10 minutos, se filtra a vacío mediante un embudo Büchner con un diámetro de 10 cm, sobre el que se coloca un filtro para análisis cuantitativo FILTER-LAB® (Filtros Anovia, n.d.), previamente pesado en la balanza analítica, fabricado con fibras de celulosa y linters de algodón de elevada pureza (las especificaciones técnicas se recogen en la Tabla 6), y un matraz Kitasato (matraz con un vástago lateral para permitir conexiones) conectado mediante un tubo flexible a una bomba de vacío mecánica Edwards 1.5

E2M1.5 de paletas rotativas de doble etapa (Vacuum Pumps and Services for General Industries, Research & Development - Edwards Vacuum, n.d.) que trabaja a una presión negativa de 5 mmHg (Figura 10). La mezcla se vierte en el embudo, desechando el líquido que se recoge en el matraz, mientras que el sólido se queda en el filtro.

Tabla 6. Especificaciones técnicas del filtro usado en filtración a vacío

Ref	Filtración	Gramaje (g/m ²)	Espesor (mm)	Poro (μm)	Cenizas (%)
1240	Media	85	0,2	14-18	<0,01



Figura 10. Embudo Büchner y matraz Kitasato para la filtración

El sólido que queda en el filtro debe tener un pH neutro (pH=7). Para ello, para aprovechar el sólido que se ha quedado en las paredes del reactor, se echan 500 mL de agua tipo III, se pone en marcha el reactor y se filtra también el líquido recogido tras lavar el reactor. Por último, con un frasco lavador de agua tipo III se lava el sólido sobre el filtro varias veces y con papel indicador de pH se va comprobando hasta conseguir un pH del sólido neutro. Una vez logrado, se lleva el filtro con el sólido a la estufa de secado y esterilización de la marca Memmert UE-500 (Figura 11).

Tras 24 horas secando a 80°C, los filtros con el sólido se pasan a un desecador y se pesan en la balanza analítica.



Figura 11. Estufa de secado Memmert UE-500

El porcentaje de desmineralización se calcula con la Ecuación 1.

$$\% \text{ de desmineralización} = \left(\frac{(Masa \text{ cáscara} \cdot \% \text{ minerales cáscara}) - (Masa \text{ seca} \cdot \% \text{ cenizas})}{Masa \text{ cáscara} \cdot \% \text{ minerales cáscara}} \right) \cdot 100 \quad [Ec. 1]$$

El % de minerales en la cáscara y el % de cenizas del sólido obtenido en la etapa de desmineralización se determinan según el procedimiento de cuantificación de cenizas de la sección 3.1.4.2.

Y, el rendimiento de extracción en esta etapa se calcula con la Ecuación 2.

$$Rendimiento \text{ de extracción} = 100 - \left(\frac{Masa \text{ cáscara desmineralizada}}{Masa \text{ cáscara inicial}} \cdot 100 \right) \quad [Ec. 2]$$

3.1.3. DESPROTEINIZACIÓN

La desproteínización busca eliminar las proteínas enlazadas covalentemente en gran proporción a la quitina, facilitando su purificación y limpieza estructural (Percot et al., 2003). Por tanto, para obtener quitina y quitosano de bajo peso molecular, en la bibliografía EL Knidri et al. (2019), se ha utilizado NaOH como disolvente. En este TFG la desproteínización se ha realizado con agua subcrítica. Algunos trabajos de la bibliografía han utilizado NaOH con tecnología con microondas, que combina las microondas con NaOH en las etapas de desproteínización y desacetilación y HCl en la etapa de desmineralización.

Es una técnica habitualmente empleada para la aceleración de la síntesis de compuestos, como alternativa al calentamiento térmico convencional, que reduce el tiempo de tratamiento y mejora la eficiencia de extracción proporcionando mayor rendimiento, velocidad de reacción y ahorro energético. Además, se

reduce la concentración de NaOH en la etapa de desacetilación, respecto a los métodos convencionales (EL Knidri et al., 2019).

Sin embargo, como la utilización de ácidos y bases fuertes y concentrados conlleva graves problemas de corrosión de equipos, seguridad, y medioambientales, en este TFG se realiza la etapa de desproteínización con microondas empleando únicamente agua caliente presurizada como disolvente.

Para estudiar la desproteínización en agua subcrítica se empleó la configuración experimental utilizada por Cantero et al. (2013) para el estudio de la hidrólisis de celulosa con agua presurizada en un microrreactor de expansión súbita, con algunas modificaciones (Figura 12).

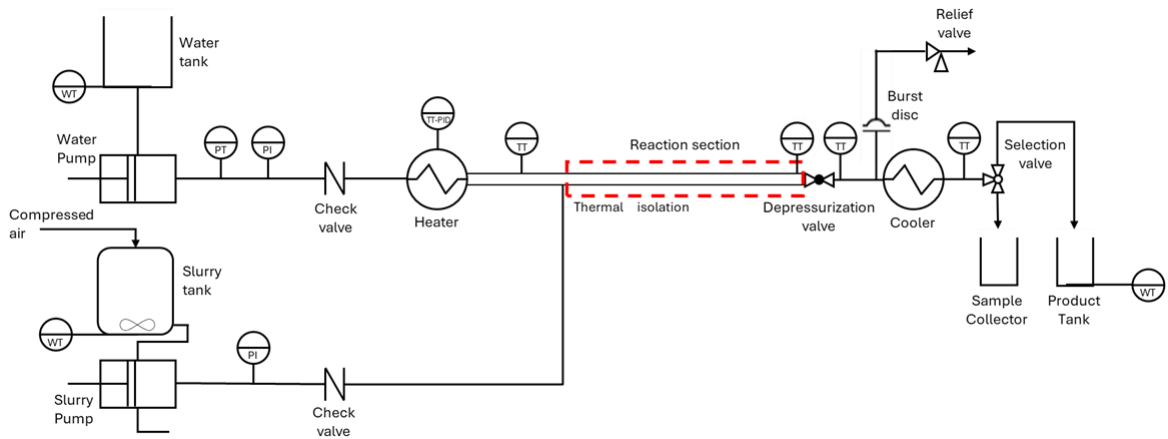


Figura 12. Montaje experimental para la desproteínización de la cáscara en agua subcrítica

Se realizaron tres experimentos de desproteínización, cuyas condiciones experimentales se reflejan en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de los experimentos de desproteínización. Concentración de sólidos en el reactor = 2%.

Número experimento	T (°C)	P (bar)	Flujo (kg/h)	Tiempo de residencia (s)
DP1	251	191	6,5	8
DP2	265	162	6,36	8
DP3	253	169	6,34	8

El procedimiento siempre es el mismo.

En primer lugar, se introduce en la instalación de la Figura 12 una suspensión de biomasa al 5 % p/p en agua desionizada y en agitación constante a 600-700 rpm con un agitador magnético sobre una placa de agitación

para garantizar su homogeneidad y evitar la sedimentación de sólidos. Además, el tanque de suspensión se presuriza a 0,67 bar con aire comprimido para facilitar el bombeo y evitar obstrucciones en la tubería de alimentación.

La suspensión de biomasa y el agua se bombean por separado al sistema mediante sendas bombas dosificadoras de la marca Dosapro Milton Roy, con un caudal másico entre 0,30 y 5,0 kg/h. Tras el bombeo, la corriente de agua se precalienta en un calentador eléctrico, controlado por un controlador de temperatura PID DESIN BS-2100, que permite alcanzar la temperatura de trabajo en la región subcrítica en la sección de reacción tras su mezcla con la corriente de suspensión de biomasa que llega sin calentar hasta el punto de mezcla. Este punto de mezcla, en el que las condiciones de temperatura de reacción se alcanzan instantáneamente, sirve para evitar cualquier reacción secundaria que pueda generarse por el calentamiento progresivo de la corriente de suspensión de biomasa.

Los experimentos se realizaron en las condiciones de operación de la Tabla 7. El caudal de la suspensión de agua y biomasa se ajustó para lograr una concentración de sólidos en la entrada del reactor de $(1,2 \pm 0,2)$ % p/p, con tiempos de residencia de 8 s.

Los experimentos fueron realizados con un reactor de tubo de acero inoxidable con un diámetro interior de 4,57 mm (tubo de 1/4 de pulgada) y longitud 1 m, aislado térmicamente con lana de roca que permite que la reacción se lleve a cabo isotérmicamente (Cantero et al., 2013), y una válvula de alta temperatura y expansión repentina Autoclave Engineers 30VRMM4812 que se coloca al final del tubo de reacción para detener abruptamente la reacción y evitar reacciones descontroladas. La interrupción repentina de la reacción ocurre mediante una expansión isoentálpica, en la cual la temperatura de la corriente de salida del reactor disminuye hasta alcanzar 100-200°C.

El control de los caudales de operación se realiza mediante tres balanzas Baxtran, modelos BMM (capacidad 1,5 kg) y TMZ (capacidad 60 kg), ubicadas respectivamente en el tanque de la suspensión con el plato de agitación, el tanque de agua y el tanque de producto. Las balanzas y los diferentes transmisores de temperatura y presión (Figura 12) están conectados a un ordenador con el software de adquisición y registro de datos PicoLog versión 6.2.5 instalado.

Todas estas condiciones han sido seleccionadas en un trabajo previo del grupo de investigación.

Por último, la suspensión producto se somete a centrifugación para separar los sólidos insolubles del líquido sobrenadante rico en proteínas. Para ello, se trabaja con la centrífuga Magnus 22 R (Ortoalresa) a 3700 rpm y 10°C durante 20 minutos (Figura 13).

Una vez secos los sólidos, se pesan para determinar el material no solubilizado, y se guardan para etapa posterior, y el sobrenadante se almacena para análisis de proteínas, amonios, cationes...etc.



Figura 13. Centrifuga Magnus 22 R para la etapa de desproteinización.

3.1.4. CUANTIFICACIÓN DE QUITINA, CENIZAS Y PROTEÍNAS

3.1.4.1. Cuantificación de quitina

La cuantificación de quitina extraída de cáscaras de *Litopenaeus vannamei* puede realizarse mediante distintos métodos, dependiendo del grado de pureza deseado y del equipamiento disponible.

Para este TFG se ha empleado el método gravimétrico por diferencia, uno de los más utilizados en laboratorio para estimar la cantidad de quitina cruda a partir de biomasa desmineralizada y desproteinizada. Es rápido y directo, aunque puede sobreestimar el contenido de quitina si quedan impurezas.

Para ello, se pesan 12,5 gramos de la muestra seca inicial y se desmineralizan con ácido fórmico en el reactor de vidrio para eliminar sales inorgánicas. El sólido seco tras la estufa, aproximadamente 4 gramos, se desproteiniza utilizando una planta de hidrólisis en continuo con agua subcrítica para eliminar la fracción proteica. Y, por último, se realiza el lavado y secado del sólido restante a 60–70 °C hasta peso constante.

El residuo se considera principalmente quitina, aunque puede contener trazas de pigmentos y lípidos.

El contenido en quitina de la muestra se calcula mediante la Ecuación 3.

$$\% \text{ Quitina cruda} = \frac{\text{Peso del sólido purificado seco}}{\text{Peso seco inicial de la muestra}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 3}]$$

3.1.4.2. Cuantificación de cenizas

La cuantificación de cenizas (minerales totales) se determina por gravimetría mediante calcinación en horno tipo mufla.

En cada crisol se colocan dos gramos de muestra y se introducen en un horno mufla durante 2 horas a 550 °C. Este proceso permite la combustión completa del material orgánico.

Tras la calcinación, los residuos de cenizas se dejan enfriar en la estufa hasta que alcancen 80 °C, luego se llevan al desecador 10 minutos y se pesan en la balanza analítica.

Por tanto, el contenido de cenizas se expresa como un porcentaje entre la masa de cenizas tras la mufla y la masa inicial de cáscara utilizada, como se aprecia en la Ecuación 4.

$$\% \text{ de cenizas} = \frac{\text{Masa de cenizas}}{\text{Masa inicial de sólido}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 4}]$$

3.1.4.3. Cuantificación de proteínas

La cuantificación de proteínas se realizó mediante el análisis del ácido bicinconínico (método BCA), una técnica colorimétrica especialmente utilizada en extractos crudos como los obtenidos tras la desproteínización de cáscaras de crustáceo, en el cual la absorbancia de la muestra es proporcional a la concentración de proteínas. Este método es adecuado para pequeñas concentraciones y es menos susceptible a interferencias que otros ensayos como el de Bradford (Walker, 2002).

Para este ensayo se trabaja con el Pierce™ BCA Protein Assay Kit, que incluye reactivos como NaOH, H₂SO₄ y éter de petróleo.

En primer lugar, se prepara el reactivo de trabajo mezclando los reactivos A y B en una proporción de 50:1, respectivamente. A continuación, se preparan las muestras en tubos de vidrio colocando 0,1 mL de agua destilada (en caso del blanco) y se añaden 2 mL de la mezcla de reactivos preparada previamente. Las muestras se agitan y se incuban a 37°C durante 30 minutos. Tras el periodo de incubación, las muestras se enfrían a temperatura ambiente y se mide la absorbancia a 562 nm en un espectrofotómetro.

La absorbancia medida es proporcional a la concentración de proteínas en la muestra, que se determina por interpolación en la curva de calibrado preparada con los patrones del método. Este análisis permite obtener los miligramos de proteína extraída por cada gramo de muestra.

Cálculo del Rendimiento de Extracción de Proteínas:

El porcentaje de proteínas extraídas del residuo se calcula como el porcentaje de proteína extraída en comparación con la masa inicial de materia prima, definido en la Ecuación 5.

$$\% \text{ Proteínas extraídas del residuo} = \frac{\text{Proteínas extraídas}}{\text{Masa de materia prima}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 5}]$$

En cambio, el rendimiento de la extracción de proteínas se define teniendo en cuenta las proteínas que inicialmente tenía la materia prima siguiendo la Ecuación 6.

$$\text{Rendimiento de extracción proteínas (\%)} = \frac{\text{Proteínas extraídas}}{\text{Proteínas de la materia prima}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 6}]$$

Y, el rendimiento de extracción total de esta etapa se calcula con la Ecuación 7.

$$\text{Rendimiento de extracción (\%)} = \frac{\text{Sólidos alimentación} - \text{Sólidos suspensión producto}}{\text{Sólidos alimentación}} \cdot 100 \quad [\text{Ec. 7}]$$

3.1.5. MÉTODO DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores de tipo Ru/C se emplean ampliamente en reacciones de hidrogenación, oxidación selectiva y valorización de biomasa, debido a su alta actividad y estabilidad. La preparación de estos catalizadores engloba dos etapas: la obtención y acondicionamiento del soporte carbonoso y la impregnación del metal activo (Ru).

3.1.5.1. Soportes

El soporte carbonoso puede obtenerse a partir de residuos biológicos ricos en carbono, como biomasa (cáscaras de crustáceo, madera, celulosa, etc.). En este caso, se parte de cáscaras de *Litopenaeus vannamei*, que son tratadas previamente mediante desmineralización y desproteínización para eliminar impurezas inorgánicas y proteína y que presentan una estructura porosa y una elevada área superficial, lo que las convierte en un excelente soporte para catalizadores metálicos.

Para este TFG, se han empleado tres tipos de sólidos como soporte:

- **Soporte 1:** Residuo desmineralizado y después desproteínizado (Tanque 3)
- **Soporte 2:** Residuo solamente desproteínizado (Tanque 1 y 2)
- **Soporte 3:** Residuo desproteínizado y después desmineralizado (Tanque 1 y 2 mezclados y desmineralizados después)

3.1.5.2. Impregnación de rutenio

La incorporación del rutenio al catalizador (Ru/quitina) se lleva a cabo por impregnación húmeda utilizando una relación 8:1 en peso del precursor metálico ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) respecto al del soporte.

Para preparar rutenio con una carga teórica del 5,94% (carga real aproximadamente igual a 4%) se sigue el mismo procedimiento independientemente del soporte que se utilice.

Se preparan dos mezclas, una suspensión del soporte en agua de clase II y otra suspensión del precursor metálico en agua de clase II. A continuación, se llevan las dos mezclas al baño de ultrasonidos J.P.Selecta (modelo no definido) durante 10 minutos (Figura 14) y transcurrido ese tiempo, se vierte la mezcla del soporte sobre la del precursor y se vuelve a introducir en el baño de ultrasonidos durante un minuto.



Figura 14. Baño de ultrasonidos J.P.Selecta

La mezcla resultante se lleva a una placa calefactora con una temperatura inicial de 30°C y una agitación de 500 rpm, aplicando una rampa de calentamiento desde 30°C a 80°C con una velocidad de 5°C/5 min. Cuando se alcanzan los 80°C, mantener esa temperatura hasta que se evapore el agua. Pero, se observó que de esta forma tardaba 3-4 horas en evaporarse toda el agua, por lo que se optó por realizar este tratamiento térmico en el baño termostático multipuestos.

Por tanto, se introduce la mezcla en el baño termostático multipuestos a una temperatura inicial de 40°C y con un agitador para que la temperatura dentro del baño sea uniforme. Se aplica una rampa de calentamiento desde 40°C a 90°C, aumentando 5°C la temperatura cada 5 minutos y, cuando llega a 90°C, se deja que alcance 93°C, ya que es la temperatura optimizada para que sea similar a la placa calefactora anterior. Se mantienen los 93°C hasta que se evapore toda el agua durante una hora aproximadamente; menos tiempo que con la placa calefactora, por lo que esta opción resulta más eficiente.

Por último, el catalizador se seca en la estufa a 105°C durante 24 horas.

Este procedimiento asegura una distribución homogénea del rutenio y una fuerte interacción metal-soporte, lo cual favorece la actividad y estabilidad del catalizador.

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en la desmineralización realizada con el reactor de tanque agitado, la desproteínización con agua subcrítica y en la deposición de rutenio.

3.2.1. VARIABLES DE LA ETAPA DE DESMINERALIZACIÓN. Potencia de agitación e intensidad de mezclado

Para el experimento tipo de desmineralización, cuyas condiciones se han descrito en el apartado 3.1.2. *DESMINERALIZACIÓN*, para estudiar la potencia de agitación, se ha obtenido la siguiente tabla de evolución de la potencia instantánea consumida por el agitador:

Tabla 8. Potencia consumida del agitador en el proceso de desmineralización. Tanque con 200 mL de ácido fórmico 1M + 12,5 gramos de cáscara, 30°C y 60 rpm

Time (min)	Rot. Power						
	Exp 1 (W)	Exp 2 (W)	Exp 3 (W)	Exp 4 (W)	Exp 5 (W)	Exp 6 (W)	Av
0	0	0	0	0	0	0	0
1	35,9	42,7	35,8	36,0	35,9	35,5	37,0±2,8
2	35,8	43,1	43,1	35,9	42,7	36,1	39,5±3,9
3	36,3	35,9	36,8	36,3	35,9	36,0	36,2±0,3
4	36,3	36,2	35,9	36,0	35,9	36,1	36,1±0,2
5	35,9	43,1	45,9	35,8	36,1	43,0	40,0±4,5
6	36,1	36,2	36,2	42,7	35,7	42,7	38,3±3,4
7	36,0	36,1	36,1	42,9	35,7	35,9	37,1±2,8
8	36,0	36,3	36,3	42,9	35,9	42,8	38,4±3,5
9	36,3	36,2	36,3	35,9	36,1	42,6	37,2±2,6
10	36,1	36,3	35,8	36,1	35,8	42,7	37,1±2,7

Como puede observarse en la Tabla 8, se evaluó en una serie de experimentos la potencia consumida por el agitador durante el tiempo de funcionamiento del reactor y se determinó una potencia promedio de 36,68 W y una desviación estándar de 2,68 W (CV = 7,1%), lo que indica buena estabilidad energética del sistema.

En la Figura 15, se muestra la curva de potencia asociada a este proceso.

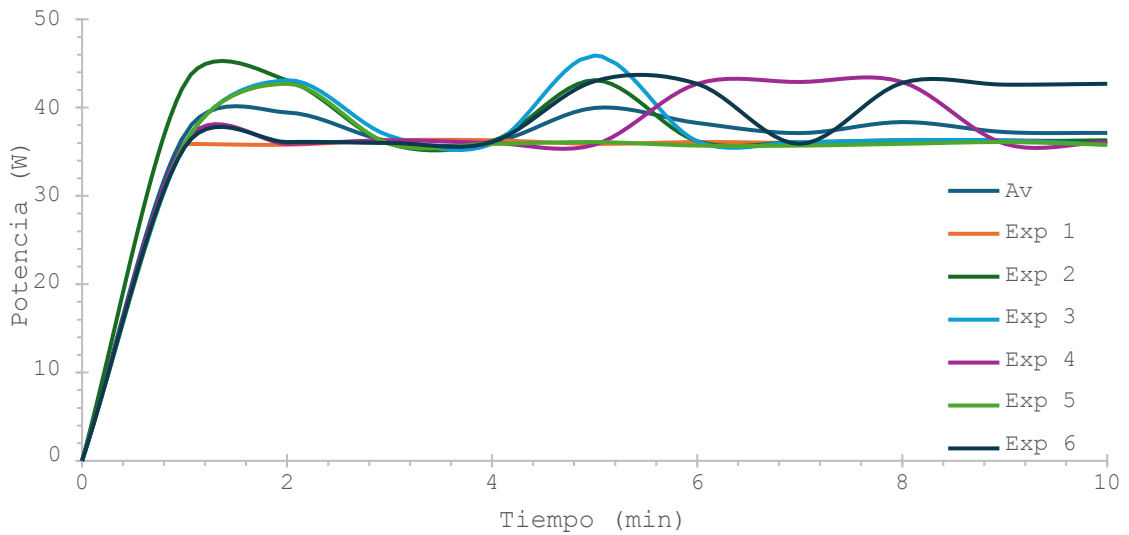


Figura 15. Curva de potencia del reactor en el proceso de desmineralización

Además del valor de la potencia, para el tanque agitado es necesario conocer el número de Reynolds de la agitación, un número adimensional que se define como la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas de un fluido en movimiento y se calcula a través de la Ecuación 8.

$$Re = \frac{\rho_m \cdot D^2 \cdot N}{\mu_m} \quad [Ec. 8]$$

Siendo N la velocidad de giro, D el diámetro del agitador, ρ_m y μ_m , la densidad y viscosidad de la suspensión (mezcla sólido-líquido), respectivamente.

La densidad de una suspensión se calcula con la Ecuación 9, teniendo en cuenta la concentración de sólidos en masa, la densidad del sólido y la densidad del líquido que, al ser ácido fórmico 1M, se puede aproximar a la densidad del agua, 1000 kg/m³.

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{C}{\rho_s} + \frac{100-C}{\rho}} \quad [Ec.9]$$

Sabiendo que se disuelven 12,5 gramos de cáscara en 200 mL de ácido fórmico 1M, el % de sólidos en masa será:

$$C (\% \text{ masa}) = \frac{12,5 \text{ gramos cáscara}}{212,5 \text{ gramos totales}} \cdot 100 = 5,9 \%$$

La densidad del sólido se determina con la Ecuación 10 a partir de los componentes mayoritarios de la cáscara que entran al tanque de desmineralización. Para la preparación del soporte 1, la cáscara tiene una composición media de quitina (14%), proteínas (16%) y minerales (CaCO₃) (70%), tal y como se muestra en la Tabla 17 del apartado 4.1.3. *ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS*.

Para el soporte 3, el sólido que se desmineraliza ha sido previamente desproteinizado y su composición media es quitina (17,86%), proteínas (2,14%) y minerales (CaCO_3) (80%).

$$\rho_{\text{sólido}} = z_{\text{quitina}} \cdot \rho_{\text{quitina}} + z_{\text{proteína}} \cdot \rho_{\text{proteína}} + z_{\text{CaCO}_3} \cdot \rho_{\text{CaCO}_3} \quad [\text{Ec.10}]$$

Las densidades de estos componentes a temperatura ambiente son:

$$\rho_{\text{quitina}} = 1,44 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\rho_{\text{proteína}} = 1,35 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,71 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Luego la densidad del sólido en la preparación del soporte 1 será:

$$\rho_{\text{sólido}} = 0,14 \cdot 1,44 + 0,16 \cdot 1,35 + 0,7 \cdot 2,71 = 2,314 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 2314 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Y, la densidad del sólido que se desmineraliza para preparar el soporte 3:

$$\rho_{\text{sólido}} = 0,1786 \cdot 1,44 + 0,0214 \cdot 1,35 + 0,8 \cdot 2,71 = 2,454 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 2454 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Por tanto, utilizando la Ecuación 7, se calcula la densidad de la suspensión:

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{5,9}{2314} + \frac{100 - 5,9}{1000}} = 1034,66 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Por otro lado, la viscosidad de la suspensión (μ_m) se puede estimar a partir de la del líquido (μ_0), que puede aproximarse a la del agua (10^{-3} Pa·s), y de la fracción volumétrica de sólidos suspendidos (Φ) con modelos empíricos como el de Einstein mediante la Ecuación 11 (válida para $\Phi < 0,5$).

$$\mu_m = \mu_0 \cdot \left(1 + \frac{5}{2} \cdot \Phi\right) \quad [\text{Ec.11}]$$

A partir de la concentración de 5,9 % en masa de sólidos, se calcula la fracción volumétrica de sólidos con la Ecuación 12 para poder aplicar este modelo.

$$\Phi = \frac{\frac{w_s}{\rho_s}}{\frac{w_s}{\rho_s} + \frac{w_l}{\rho_l}} \quad [\text{Ec.12}]$$

$$\Phi = \frac{\frac{0,059}{2314}}{\frac{0,059}{2314} + \frac{0,941}{1000}} = 0,026$$

De modo que la viscosidad de la suspensión es:

$$\mu_m = 10^{-3} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot 0,026\right)^5 = 1,065 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Además, teniendo en cuenta los valores del diámetro del agitador y la velocidad de giro de las Tabla 5 y 6, se determina el Reynolds de mezcla que se ha utilizado en el trabajo de laboratorio a partir de la Ecuación 8.

$$Re = \frac{1034,66 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (0,095 \text{ m})^2 \cdot 1 \text{ rev/s}}{1,065 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = 8768 \sim (9 \cdot 10^3)$$

Para definir el régimen del fluido es necesario calcular el número de Reynolds crítico definido en la Ecuación 13. El fluido tendrá régimen turbulento si el número de Reynolds calculado es superior al Reynolds crítico.

$$Re_{cr} = \frac{6370}{(N_{pt})^{1/3}} \quad [\text{Ec.13}]$$

El número de potencia varía en función del tipo de agitador. En este caso, se dispone de un agitador de palas inclinadas, por lo que el número de potencia tiene un valor de 2, como se puede observar en la Figura 16.

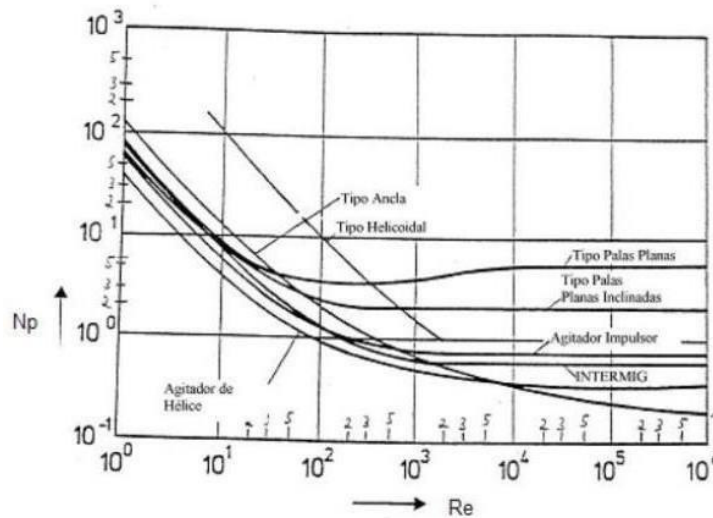


Figura 16. Curva de potencia para distintos agitadores

De modo que:

$$Re_{cr} = \frac{6370}{(2)^{1/3}} = 5056$$

Por tanto, al ser el número de Reynolds mayor que el Reynolds crítico, el régimen es completamente turbulento.

Para dimensionar el tanque agitado a escala mayor también se debe estar en régimen turbulento para poder tomar el mismo número de potencia, siempre y cuando los dos tanques sean geoméricamente semejantes, es decir, las proporciones deben ser iguales.

Para ello, se debe cumplir el criterio de semejanza geométrica, siendo el diámetro del agitador, D, la dimensión característica. En la Tabla 9 se muestran las proporciones que deben ser iguales en el tanque de laboratorio y en el tanque grande.

Se referencia el equipo de laboratorio, el modelo, con el subíndice 1 y al prototipo industrial con el subíndice 2.

Tabla 9. Criterios de semejanza geométrica

$\left(\frac{z_A}{D}\right)_1 = \left(\frac{z_A}{D}\right)_2$	0,16
$\left(\frac{D_T}{D}\right)_1 = \left(\frac{D_T}{D}\right)_2$	1,05
$\left(\frac{H_L}{D}\right)_1 = \left(\frac{H_L}{D}\right)_2$	0,37
$\left(\frac{H_T}{D}\right)_1 = \left(\frac{H_T}{D}\right)_2$	2,10

Por otra parte, para poder dimensionar el tanque grande se tienen que cumplir los criterios de cambios de escala, siempre y cuando exista semejanza geométrica. Existen dos criterios, manteniendo constante la potencia por unidad de volumen o manteniendo constante la velocidad tangencial del agitador (Tabla 10). Se seleccionará aquel con el que el tanque grande consuma menos potencia.

Tabla 10. Criterios de cambio de escala

$\left(\frac{P}{V}\right)_1 = \left(\frac{P}{V}\right)_2$	183,4 W/L
$(N \cdot D)_1 = (N \cdot D)_2$	0,095 m/s

La segunda variable de interés que se ha podido estudiar con la realización de los diferentes experimentos es la adición de bolas de plástico al reactor para homogeneizar el medio y disminuir la formación de espuma.

El efecto se analizó en cuatro experimentos, siendo los dos últimos con las bolas de plástico dentro del reactor, trabajando con las mismas condiciones mencionadas en la Tabla 5 del apartado 3.1.2. **DESMINERALIZACIÓN.**

Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 11.

Tabla 11. Efecto de la adición de bolas en el reactor de desmineralización

Número de experimento	Rendimiento de extracción (%)	Av (%)	Rendimiento de desmineralización (%)	Av (%)
1 (Sin bolas)	65,4		96,67	
2 (Sin bolas)	66,0		97,72	
3 (Con bolas)	68,0		98,64	
4 (Con bolas)	66,2		98,7	

En base a los experimentos realizados, se determina que la desmineralización de las cáscaras de *Litopenaeus vannamei* es más eficaz cuando se lleva a cabo en un reactor agitado con la inclusión de bolas de plástico inertes, ya que la función principal de estas bolas es favorecer la homogeneización del medio, reduciendo gradientes de concentración y temperatura, y promoviendo un mayor contacto entre el ácido fórmico y las superficies internas de las partículas de cáscara.

Los resultados obtenidos muestran que la extracción fue mayor bajo estas condiciones, con valores del 67%, frente a menores eficiencias observadas en sistemas sin cuerpos móviles en el medio. Asimismo, el rendimiento de desmineralización respecto a la masa seca alcanzó casi el 99%, superando el rendimiento de configuraciones más simples como el baño termostático o la agitación sin elementos internos.

Esta mejora en la eficiencia puede atribuirse a una mayor transferencia de masa y a la ruptura localizada de aglomerados, lo que expone nuevas superficies de reacción. Por tanto, es recomendable el uso de reactores agitados con cuerpos móviles para procesos de desmineralización de biomasa sólida heterogénea como estas cáscaras.

En conclusión, para la etapa de desmineralización en reactor de 1L se selecciona una velocidad de 60 rpm, potencia de 36,68 W y con bolas dentro del reactor.

El número de Reynolds de la agitación es de 8728, el número de potencia 2, la potencia por unidad de volumen es 183,4 W/L, la velocidad tangencial del agitador de 0,095 m/s y las dimensiones proporcionales son: la posición del agitador respecto al fondo frente al diámetro del agitador es de 0,16, la altura del líquido en el tanque respecto al diámetro del agitador de 0,37, la altura del tanque con respecto al diámetro del agitador es 2,10 y el diámetro del tanque frente al del agitador de 1,05.

3.2.2. SOPORTES

3.2.2.1. SOPORTE 1

En la Tabla 12 se muestran los experimentos realizados, indicando la masa de sólido desmineralizado y rendimiento de extracción de minerales y el rendimiento de desmineralización, que corresponden a la primera etapa de la preparación del soporte 1.

Tabla 12. Experimentos de desmineralización

Número de experimento	Masa de cáscara inicial (g)	Masa sólido desmineralizado (g)	Rendimiento de extracción (%)	Rendimiento de desmineralización (%)
DM1	12,5022	4,2885	65,70±0,40	96,16±0,44
DM2	12,5074	4,1237	67,00±0,30	98,30±0,11
DM3	12,5067	4,1738	66,60±0,20	97,35±0,42
DM4	12,5075	4,0852	67,30±0,90	98,61±0,11
PROMEDIO	12,5060	4,1678	66,65±0,45	97,61±0,27

Teniendo en cuenta los resultados de los minerales en la etapa de desmineralización (Tabla 12), se llega a la conclusión de que la desmineralización con ácido fórmico es efectiva obteniendo rendimientos de desmineralización aproximadamente del 97%. Pero, además de disolverse minerales, también se han disuelto otras cosas, ya que el rendimiento de extracción es de un 66% y el contenido inicial es 57,4% (composición de minerales de la cáscara, Tabla 3), por lo que se disuelve un 10% adicional que se desconoce lo que es. Podrían ser proteínas, que no se han cuantificado, o el 17% restante de la composición total de la cáscara que no está reflejado lo que es.

Este soporte lleva después una etapa de desproteínización, cuyos resultados se recogen en la Tabla 13 (experimento DP2, que es el experimento de desproteínización del soporte 1), de la que se puede concluir que se han eliminado el 95% de las proteínas y se han extraído otras cosas, ya que este sólido como previamente se ha desmineralizado, ya no hay minerales que atrapen a la proteína, por lo que se disuelven más fácilmente.

Tabla 13. Experimentos de desproteínización de cáscara en agua subcrítica (soporte 1)

Número de experimento	Proteína inicial (%)	Proteína final (%)	Rendimiento de extracción (%) (Ec.7)	Proteínas extraídas (%) (Ec. 5)	Extracción de minerales (%)
DP2	29,09	65,91	31,47	94,67	5,90

Para este experimento, las proteínas iniciales se calculan con la Ecuación 14.

$$Proteína\ inicial\ (\%) = \frac{Masa\ proteínas\ del\ sólido\ desmineralizado}{Masa\ total\ del\ sólido\ desmineralizado} \cdot 100 \quad [Ec.14]$$

Y, las proteínas finales es la diferencia existente entre las proteínas extraídas y las iniciales, como se muestra en la Ecuación 15.

$$Proteína\ finales\ (\%) = Proteínas\ extraídas\ (\%) - Proteínas\ iniciales\ (\%) \quad [Ec.15]$$

El sólido resultante tras ambos procedimientos es el soporte 1.

3.2.2.2. SOPORTE 2

El soporte 2 es el sólido resultante después de desproteínizar las cáscaras de *Litopenaeus vannamei* en la instalación de agua subcrítica de la Figura 12 (experimento DP1). Su composición se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Experimentos de desproteínización de cáscara en agua subcrítica (soporte 2)

Número de experimento	Proteína inicial (%)	Proteína final (%)	Rendimiento de extracción (%) (Ec.7)	Proteínas extraídas (%) (Ec. 5)	Rendimiento de extracción de minerales (%)
DP1	12,80	75,20	21,15	88,05	4,00
DP2	29,09	65,91	31,47	94,67	5,90

Donde el rendimiento de extracción de minerales (Ca^{2+} y Mg^{2+}), se define a partir de la Ecuación 16.

$$\text{Rendimiento de extracción de minerales (\%)} = \frac{\text{Minerales disueltos}}{\text{Minerales iniciales}} \cdot 100 \quad [\text{Ec.16}]$$

El experimento DP1 es solo desproteínizado, por tanto, el porcentaje de proteína inicial se corresponde al porcentaje de proteína que tiene la materia prima. En cambio, el DP2 es previamente desmineralizado.

Como se puede observar, en el DP2 se eliminan más proteínas porque a la PHUn entra un sólido con menos minerales (se ha desmineralizado un 97%), por lo que en este caso las proteínas están más libres y se eliminan con más facilidad.

Además, en este experimento la extracción es mayor, del 31,5%. De este porcentaje, solo el 27,64 % corresponde a proteínas y el 3,86 % restante que se elimina son otras cosas que no están caracterizadas.

En cambio, en el DP1 se solubiliza el 21,15%, de los cuales el 11,26% corresponde a proteína y el 9,89 % restante es desconocido, pero se piensa que son minerales por otras investigaciones realizadas por el grupo.

3.2.2.3. SOPORTE 3

Parte del sólido que se ha desproteínizado previamente (según el experimento DP1 de la Tabla 14) después se lleva a desmineralización para obtener el soporte 3, cuyos resultados se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Experimentos de desmineralización de cáscara previamente desproteínizada

Número de experimento	Masa de sólido a desmineralizar (g)	Masa sólido desmineralizado (g)	Rendimiento de extracción (%) (Ec. 7)	Rendimiento de Desmineralización (%) (Ec.1)
DP_DM	8,5046	2,1864	74,3±0,1	70,26±0,3

Siendo los minerales iniciales de este experimento 4,88 g, y los finales, 1,45 g.

3.2.2.4. SELECCIÓN DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE CATALIZADOR

Para elegir el catalizador más eficiente para este proceso, se tiene en cuenta los rendimientos obtenidos con los diferentes métodos de síntesis (solo desproteización, primero desmineralización seguido de desproteización y viceversa) mostrados en la Tabla 16.

El rendimiento en masa se calcula con la Ecuación 17.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa final}}{\text{Masa inicial}}\right) \cdot 100 \quad [\text{Ec.17}]$$

Siendo la masa inicial la suma del catalizador y del precursor y, la masa final, el catalizador recuperado.

Tabla 16. Síntesis de catalizadores

Catalizador		Soporte (g)		Catalizador recuperado (g)	Rendimiento (%)
(tipo)	(g)	(tipo)	(g)		
RuCl ₃	0,2436	Soporte 1 (desmineralizado y después desproteizado)	2,0032	2,22	98,81
RuCl ₃	0,2437	Soporte 2 (solo desproteizado)	2,0026	2,12	94,38
RuCl ₃	0,2438	Soporte 3 (desproteizado y después desmineralizado)	2,0007	2,08	92,67

El soporte 1 es el que presenta mayor rendimiento en términos gravimétricos y, por tanto, menos masa se pierde.

De modo que, para llevar a cabo la fabricación del catalizador, primero se desmineralizarán las cáscaras de langostino en el tanque agitado y posteriormente se desproteizarán en la instalación de agua subcrítica.

Además, la etapa de desproteización es más eficaz si primero se desmineralizan las cáscaras, ya que, al estar más libres, se eliminan más proteínas.

Para la síntesis del catalizador se deposita RuCl₃ sobre el soporte 1 (primero desmineralizado y después desproteizado)

CAPÍTULO 4. DIMENSIONADO BÁSICO DE LA UNIDAD DE DESMINERALIZACIÓN DE CÁSCARA DE CRUSTÁCEOS EN LA PRODUCCIÓN DE QUITINA

4.1. BASES DE DISEÑO

En este apartado, se va a realizar el dimensionado básico de una planta piloto para la síntesis de catalizadores de rutenio sobre soportes de quitina recuperada de residuos de cáscaras de crustáceos en la producción de quitina que se instalaría en el laboratorio del Grupo PressTech de la Universidad de Valladolid.

4.1.1. CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN (*overdesign and turndown*)

La preparación de soporte requiere de dos etapas consecutivas, la primera de desmineralización de las cáscaras y la segunda de desproteización con agua subcrítica en la instalación ya existente en el laboratorio (PHUn).

La capacidad de tratamiento de esta planta está marcada por la capacidad de la bomba de suspensión de la PHUn, entre 0,3-2,6 kg/h de una suspensión de biomasa en agua al 5% en masa. Hay que diseñar la planta para que cubra el máximo y el mínimo, por lo que habrá una capacidad normal de operación, de sobrediseño (*overdesign*) y de apagado (*turndown*).

- **Capacidad normal:** 2 kg/h de suspensión al 5% (0,1 kg/h de sólido desmineralizado + 1,9 kg/h de agua)
- **Overdesign:** 2,6 kg/h de suspensión al 5% (0,13 kg/h de sólido desmineralizado + 2,47 kg/h de agua)
- **Turndown:** 0,3 kg/h de suspensión al 5% (0,015 kg/h de sólido desmineralizado + 0,285 kg/h de agua)

Si se diseña para la capacidad normal y se considera 1 día laboral con 3 horas de trabajo de la PHUn, se realiza un ciclo con una capacidad de tratamiento de suspensión en la etapa de desproteización de 6 kg/día (0,3 kg de sólido desmineralizado y 5,7 kg de agua).

4.1.2. HORAS DE OPERACIÓN (*Días/año, h/día*)

Al tratarse de una planta piloto localizada en un laboratorio de la Universidad de Valladolid, se ha fijado más de la mitad del segundo cuatrimestre (10 semanas) como unidad temporal para llevar a cabo la planificación y realización de este proyecto.

Se consideran 10 semanas con una jornada de 5 días laborales y 8 horas al día de trabajo del personal. La planta piloto, al estar supervisada, no va a estar trabajando 8 horas diarias, si no que operará un total de 6 horas diarias.

Excluyendo fines de semanas y festivos, se trabajó un total de 50 días, por lo que hay que tener el stock suficiente de cáscara para ese tiempo de diseño, es decir, hay que tener molidos 25 kg de cáscara, tal y como se justifica en el apartado 4.4.1. *BALANCES DE MATERIA*.

Esto conlleva que las horas de operación de la planta serán 300 h/cuatrimestre. Cada ciclo de desmineralización + filtración + desproteínización + centrifugación, engloba aproximadamente 6 horas de operación (sin tener en cuenta los tiempos de llenado y vaciado del tanque agitado), lo que cubre un día laboral, por lo que la deposición de rutenio se realizará al día siguiente.

De modo que, de los 50 días de trabajo, 25 se utilizan para desmineralizar y desproteínizar y, los 25 restantes para sintetizar el catalizador.

En un ciclo completo, incluyendo la deposición de rutenio, se emplea un total de 12 horas de operación, por lo que se realizarán 25 ciclos/cuatrimestre.

4.1.3. ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS

La materia prima empleada en el laboratorio son los residuos del *Litopenaeus Vannamei* (Tabla 3 del apartado 3.1.1. MATERIAS PRIMAS).

Se toma como base esa composición y la composición media de bibliografía para realizar el diseño de una planta que sirve para un residuo más concreto.

Se tiene caracterizado un 83% de la materia prima inicial: 12,8% de proteínas, 57,4% de minerales y 12,16% de quitina; eliminando previamente los ácidos grasos con algún disolvente para evitar que la parte lipídica reaccione con el agua subcrítica y se forme una emulsión. Se desconoce el 17% restante, por tanto, se va a suponer que el 83% es el 100% y se reescalan los porcentajes de la composición inicial de la materia prima que se va a utilizar en el diseño.

La composición media de las cáscaras empleadas en el diseño de los equipos se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Composición de la materia prima utilizada en el diseño

CONTENIDO	%
MINERALES	70
QUITINA	14
PROTEÍNA	16
TOTAL	100

4.1.4. ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS

De la planta piloto se obtienen un producto, el catalizador Ru/quitina y dos subproductos diferentes:

- Extracto de proteínas de la etapa de centrifugación después de la desproteínización.

- El líquido filtrado que contiene agua y formiato de calcio de la desmineralización, que se pueden separar mediante cristalización.

Especificaciones del catalizador: 5% de rutenio sobre soporte de quitina

4.1.5. LÍMITES DE BATERIA DEL PROYECTO

Este TFG se centra en el desarrollo y evaluación de un proceso de valorización de residuos de origen marino, cáscaras de *Litopenaeus vannamei*, para obtener catalizadores heterogéneos soportados sobre quitina. Para ello, se establecen los límites de batería adecuados, es decir, los procesos incluidos en el análisis desde la entrada de materia prima hasta la obtención de los productos finales.

Esta planta piloto parte de la materia prima cruda, correspondiente a las cáscaras de crustáceo recibidas en estado húmedo, y finaliza con la obtención de tres corrientes de salida principales:

- Catalizador Ru/quitina con 5% de metal (producto principal)
- Extracto proteico líquido (subproducto de la etapa de desproteínización)
- Líquido filtrado con formiato de calcio (efluente de la desmineralización)

Los procesos incluidos en los límites de batería son el lavado, triturado y secado de las cáscaras para la preparación de la materia prima, tratamiento con disolución de ácido fórmico 1 M para la desmineralización, filtración y recolección del líquido con sales disueltas, desproteínización en una instalación de agua subcrítica, centrifugación y separación del extracto proteico, deposición de rutenio y secado del catalizador.

4.1.6. LOCALIZACIÓN

La planta piloto objeto de este TFG se va a ubicar en el laboratorio del Grupo de Investigación PressTech de la Universidad de Valladolid, situado en el Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, en la planta 0 de la sede Mergelina de la Escuela de Ingenierías Industriales.

4.1.7. SERVICIOS AUXILIARES

El laboratorio PressTech de la Universidad de Valladolid dispone de varios servicios auxiliares como distintos gases, corrientes de refrigeración, campanas de extracción, electricidad y agua tratada.

Gases y Venteos:

Se dispone de dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂), hidrógeno (H₂), aire comprimido y líneas de extracción con circulación forzada, denominadas líneas de venteo, para evitar la expulsión de gases a la atmosfera.

Refrigeración:

Para refrigerar se emplea normalmente agua fría a 5 - 7°C y en algunos casos etilenglicol a -20°C, cuando se necesita una refrigeración mayor.

Electricidad:

El laboratorio cuenta con tomas de corriente alterna (220 V) y de corriente trifásica (380 V y 16 A).

Agua tratada:

En el laboratorio se encuentran disponibles tres tipos de agua destilada que tienen diferentes estándares de calidad en función del uso al que se destina.

A través del sistema Mili Q[®], mediante desionización y tratamiento UV, se obtiene agua destilada ultrapura (tipo I), cuyas propiedades se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Propiedades del agua tipo I (Sistemas de Purificación de Agua. Diseño y Fabricación - Wasserlab, n.d.)

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
Conductividad eléctrica máxima(μS/cm a 25°C)	0,056
Resistividad eléctrica mínima (MΩ-cm a 25°C)	18,200
TOC máximo (μg/L)	10,000

Las propiedades del agua de clase II se recogen en la Tabla 19.

Tabla 19. Propiedades del agua tipo II (Sistemas de Purificación de Agua. Diseño y Fabricación - Wasserlab, n.d.)

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
Conductividad eléctrica máxima(μS/cm a 25°C)	1,00
Resistividad eléctrica mínima (MΩ-cm a 25°C)	1,00
TOC máximo (μg/L)	50,00

Y, las del agua tipo III en la Tabla 20.

Tabla 20. Propiedades del agua tipo III (Sistemas de Purificación de Agua. Diseño y Fabricación - Wasserlab, n.d.)

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
Conductividad eléctrica máxima(μS/cm a 25°C)	4,00
Resistividad eléctrica mínima (MΩ-cm a 25°C)	0,25
TOC máximo (μg/L)	200,00

4.1.8. CÓDIGOS DE DISEÑO A UTILIZAR: NACIONALES, LOCALES O DE LA COMPAÑÍA

Para llevar a cabo un diseño económico y seguro, así como las pruebas que hay que tener en cuenta durante la fabricación de los equipos, se siguen una serie de ecuaciones y procedimientos normalizados y una buena elección de estructura y materiales.

Por tanto, en el diseño mecánico del recipiente (tanque agitado), se ha empleado el código ASME Boiler & Pressure Vessel Code (BPVC) Sección VIII Div 1 (Subsection A GENERAL REQUIREMENTS, n.d.)

4.1.9. TIEMPO DE VIDA DE LA PLANTA

El tiempo de vida de la instalación será el correspondiente al equipo del proceso más limitante, el cual se considera que es la PHUn, con una vida útil de 10 años.

No obstante, esta no es la media de vida de los distintos equipos, ya que cada uno presentará un tiempo de vida correspondiente dependiendo de la función desempeñada y del fabricante. Mediante un mantenimiento adecuado, se podrá alargar tanto la vida de los equipos como de la instalación, al menos que se presenten problemas de carácter tecnológico, de diseño o de presupuesto.

4.2. DIAGRAMA DE BLOQUES

El diagrama de bloques se recoge en el Anexo 2.

4.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO

El diagrama de flujo se recoge en el Anexo 3.

4.3.1. DESCRIPCIÓN DE LAS CORRIENTES

Las corrientes del diagrama de flujo se describen en la Tabla 21:

Tabla 21. Tabla de corrientes del diagrama de flujo

Número de corriente	Descripción de la corriente
1	Agua tipo III 2 L (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
2	Ácido fórmico comercial 75,44 mL ($\rho=1,22 \text{ g/mL}$)
3	Disolución ácido fórmico 1 M
4	Disolución ácido fórmico 1 M
5	Disolución ácido fórmico 1 M 2 L
6	Sólido desmineralizado + ácido fórmico (50,95% proteínas, 44,59% quitina, 4,46% minerales) $\rho_{\text{sólido}}=1450 \text{ kg/m}^3$
7	Agua (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
8	Agua (30°C, $\rho=995,61 \text{ kg/m}^3$)
9	Agua (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
10	Sólido desmineralizado + ácido fórmico 39,25 g (50,95% proteínas, 44,59% quitina, 4,46% minerales)
11	Sólido desmineralizado + ácido fórmico 39,25 g (50,95% proteínas, 44,59% quitina, 4,46% minerales)
12	Agua de lavado 36 L (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
13	Agua de lavado 36 L (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
14	Líquido filtrado (agua de lavado+formiato de calcio) 15,06 L
15	Sólido desmineralizado y filtrado 0,3 kg (50,95% proteínas, 44,59% quitina, 4,46% minerales)
16	Agua (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
17	Agua

	5,7 kg (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
18	Agua 5,7 kg (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
19	Suspensión (sólido+agua) 6 kg (20°C)
20	Suspensión (sólido+agua) 6 kg (20°C, 190 bar)
21	Agua subcrítica (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
22	Agua subcrítica 13,5 kg (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
23	Agua subcrítica 13,5 kg (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
24	Agua subcrítica 13,5 kg (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
25	Agua subcrítica 13,5 kg (20°C, 190 bar $\rho=1006,7 \text{ kg/m}^3$)
26	Agua subcrítica 13,5 kg (336,68°C, 190 bar $\rho=643,88 \text{ kg/m}^3$)
27	Mezcla suspensión + agua subcrítica 19,5 kg (255°C, 190 bar)
28	Sólido desproteínizado (255°C, 190 bar) 154 g (4,96 % proteínas, 86,86 % quitina, 8,15% minerales)
29	Sólido desproteínizado (20°C, 1 bar) 154 g (4,96 % proteínas, 86,86 % quitina, 8,15% minerales)
30	Sólido desproteínizado 154 g (4,96 % proteínas, 86,86 % quitina, 8,15% minerales)
31	Líquido centrifugado (145,21 g proteínas disueltas, 0,79 g minerales disueltos)
32	Precursor metálico de rutenio anhidro ($\rho=2680 \text{ kg/m}^3$)
33	Precursor metálico de rutenio anhidro 20,1 g ($\rho=2680 \text{ kg/m}^3$)
34	Agua tipo II (20°C, $\rho=998,2 \text{ kg/m}^3$)
35	Agua tipo II 1,54 L (20°C, $\rho=998,2 \text{ kg/m}^3$)
36	Soporte 1 (sólido desmineralizado y desproteínizado) 2,44 g
37	Agua tipo II (20°C, $\rho=998,2 \text{ kg/m}^3$)

38	Agua tipo II 3,07 L (20°C, $\rho=998,2 \text{ kg/m}^3$)
39	Mezcla del soporte 1
40	Mezcla del soporte 1
41	Catalizador con humedad
42	Agua (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
43	Agua (93°C, $\rho=963,26 \text{ kg/m}^3$)
44	Agua (20°C, $\rho=998,16 \text{ kg/m}^3$)
45	Catalizador seco

4.3.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Las cáscaras se almacenan en el depósito D-100 a temperatura ambiente, se llevan por una cinta transportadora (A-100) para lavarlas, se muelen hasta obtener polvo de cáscara en un molino de cuchillas Retsch® SM 100 (Z-100), disponible en el laboratorio PressTech, para obtener un diámetro de partícula de 125 μm , y se llevan a la estufa Memmert EXCELLENT de convección forzada (T-100) para secarlas. Una vez secadas las cáscaras se almacenan en el depósito cerrado (D-100) a temperatura ambiente y se pesan en la balanza (A-101).

En primer lugar, se prepara la disolución de ácido fórmico 1 M, a partir de agua tipo III y ácido fórmico concentrado, en un depósito con placa con imán (R-100), es decir, un matraz aforado de vidrio de 2 litros. Se realizan 8 cargas y se almacena en un recipiente (D-101) para su uso posterior.

La cáscara molida y seca, junto con volumen adecuado de la disolución de ácido fórmico bombeada (P-100), se introduce en un reactor encamisado con agitación (R-101) donde se produce la reacción química [R1] para desmineralizar las cáscaras de crustáceos. En este reactor hay un flujo continuo de agua para mantener el reactor a 30°C.

Una vez finalizada la agitación, la suspensión se almacena en un depósito (D-102), se transporta a un tanque agitado (R-102) y se bombea mediante una bomba peristáltica (P-102) un filtro de placas y marcos (F-100), modelo MSM-250-c-05-06, con el objetivo de separar la fase sólida de la fase líquida. Una vez que se llena el filtro, se activa el agua de lavado tipo III que se bombea (P-103) desde un depósito (D-105) para lavar la torta y conseguir pH neutro en el filtro, eliminando así todo el ácido fórmico para que el sólido entre a la instalación de agua subcrítica libre de ácido. Para la filtración se emplea la bomba DEPA® DL25 EE del laboratorio.

Después de la filtración, se recoge la fase líquida (el ácido fórmico filtrado) y, la fase sólida, el sólido desmineralizado, se almacena (V-102) para desproteínizarle. Para ello, se prepara una suspensión de biomasa al 5% en masa en un tanque agitado (R-103) con aire comprimido para facilitar el bombeo a través de una bomba dosificadora (P-104), que se junta con una corriente de agua

subcrítica bombeada (P-106) y precalentada en un calentador eléctrico (E-101) controlado por un controlador de temperatura PID DESIN BS-2100. Una vez alcanzadas las condiciones de reacción, la mezcla resultante se introduce en la PHUn (R-105), un proceso ultrarápido en el cual se eliminan el 95 % de las proteínas.

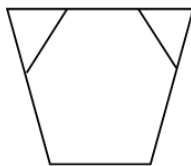
Tras la desproteínización, la suspensión se despresuriza, se enfría (E-102) y se bombea mediante una bomba peristáltica (P-107) hacia la centrífuga Magnus 22 R (S-100), a través de la cual se eliminan proteínas y minerales en el líquido centrifugado. El sólido centrifugado, desmineralizado y desproteínizado, es el que actúa como soporte para la síntesis del catalizador.

Por último, para realizar la deposición de rutenio, se preparan dos mezclas. El soporte se mezcla con un volumen determinado de agua en el tanque agitado (R-106) y se bombea mediante una bomba peristáltica (P-108) al tanque agitado encamisado con calentamiento (R-107) para la fabricación del catalizador, en el cual se introduce previamente la mezcla del precursor metálico ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) con agua. En este reactor hay un flujo continuo de agua caliente que circula por el encamisado con el objetivo de alcanzar los 93°C y transmitir calor al interior del tanque para llevar a cabo la evaporación del agua.

El sólido resultante se almacena (D-111) y se seca en una estufa a 105°C durante 24 horas para obtener el catalizador.

4.3.3. SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS DEL PFD

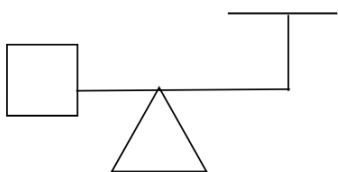
1. Molino



2. Horno de secado



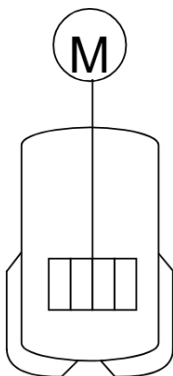
3. Balanza



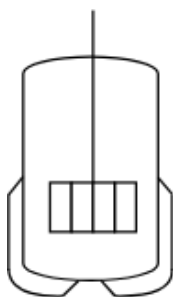
4. PHUn



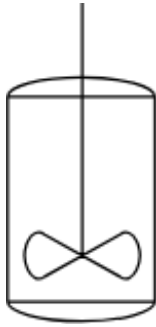
5. Reactor encamisado con agitación



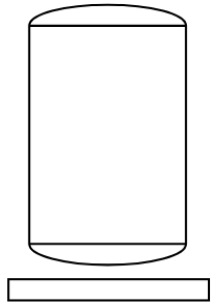
6. Reactor encamisado con calentamiento para la deposición de rutenio



7. Tanque agitado



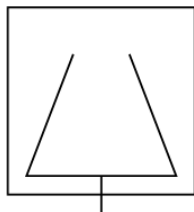
8. Depósito con placa con imán



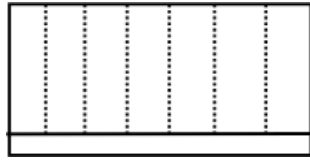
9. Depósito de almacenamiento



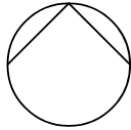
10. Centrífuga



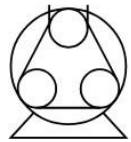
11. Filtro de placas y marcos



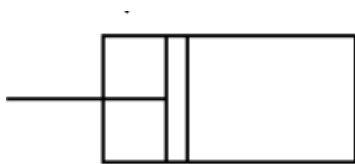
12. Bomba cromatográfica



13. Bomba peristáltica



14. Bomba dosificadora



15. Cambiador de calor



Tabla 22. Acrónimos del PFD

Acrónimo	Significado
LC	Controlador de nivel
LI	Indicador de nivel
PI	Indicador de presión
TC	Controlador de temperatura
TIC	Controlador indicador de temperatura
pH	Indicador de pH
M	Motor
PT	Transmisor de presión
TT	Transmisor de temperatura
TT-PID	Controlador de temperatura PID

4.4. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

4.4.1. BALANCES DE MATERIA

Tal y como se indica en el apartado 4.1.1. *CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN*, la capacidad de tratamiento establecida en la PHUn es de 1 día con 3 horas de producción. En este tiempo se realiza un ciclo de desproteización y por cada ciclo se emplean 0,3 kg de sólido desmineralizado y 5,7 L agua tipo III para la suspensión, además 13,5 kg de agua subcrítica que se bombean y calientan en la otra línea del al proceso.

Lo primero es calcular la cantidad de sólidos que salen del tanque de desmineralización y entran al filtro prensa, considerando que solo se eliminan minerales.

En el tanque agitado se emplea ácido fórmico para la etapa de desmineralización. Como en el tanque del laboratorio de 1 litro se usaban 200 mL para desmineralizar 12,5 gramos, en el tanque prototipo se usará una cantidad proporcional, sabiendo que el ácido necesario tiene que ser la quinta parte del volumen del recipiente para que el espaciado sea igual que en el tanque modelo. Luego, para que se cumpla el cambio de escala 10:1, el volumen del tanque prototipo será de 10 litros y se introducirán 125 gramos de cáscara y 2 L de ácido fórmico por carga.

Por tanto, teniendo en cuenta los porcentajes de materia prima que entran al proceso establecidos en la Tabla 17 del apartado 4.1.3. *ESPECIFICACIONES DE MATERIAS PRIMAS* y el rendimiento de desmineralización del 98%, se calcula la composición del sólido desmineralizado que se filtra en el filtro prensa y entra en la PHUn (Tabla 23).

Tabla 23. Composición sólido desmineralizado por carga

Proteína	20,00 g	50,95 %
Quitina	17,50 g	44,59 %
Minerales	1,75 g	4,46 %
TOTAL	39,25 g	100,00%

En cada carga salen 39,25 gramos de sólido desmineralizado, por lo que el rendimiento de extracción de sólidos será, calculado con la Ecuación 7:

$$\text{Rendimiento de extracción} = \frac{125 - 39,25}{125} \cdot 100 = 68,6\%$$

Además, se realizarán 8 cargas al día para que se cumpla la capacidad de tratamiento de la PHUn (0,3 kg sólidos/día)

Por tanto, como en cada carga se necesitan 125 gramos de cáscara y se realizan 8 cargas de desmineralización al día, hay que tener molida la cáscara necesaria para el tiempo de diseño especificado.

$$\text{Stock necesario} = 125 \frac{g}{\text{carga}} \cdot 8 \text{ cargas} \cdot 25 \text{ días} = 25 \text{ kg de cáscara en total}$$

En los experimentos de desmineralización realizados en el laboratorio recogidos Tabla 12 de la sección 3.2.2.1. *SOPORTE 1*, se observa que se filtraron 4,1678 g de masa seca desmineralizada y se usó 500 mL de agua tipo III, por lo que para la planta piloto en la que se filtra un total de 400 gramos (50 gramos por carga), se usará el agua de lavado correspondiente:

$$\text{Agua de lavado} = \frac{500 \text{ mL} \cdot 300 \text{ g}}{4,1678 \text{ g}} \cong 36 \text{ L}$$

Tras la filtración, el sólido, libre de ácido, se desproteíniza, luego hay que calcular la cantidad de sólidos que salen de la PHUn y se introducen a la centrífuga, en la cual se eliminan proteínas y minerales a través del líquido de centrifugación, teniendo en cuenta los porcentajes de sólido que entran al proceso establecidos en la Tabla 23 de esta sección y el rendimiento de eliminación de proteínas y de minerales que se muestran en el experimento DP2 de la Tabla 13 del apartado 3.2.2.1. *SOPORTE 1*, que corresponden a la cáscara desmineralizada y después desprotenizada.

$$\begin{aligned} \text{Proteínas disueltas} &= 0,5095 \cdot 300 \cdot 0,95 = 145,21 \text{ g} \\ \text{Minerales disueltos} &= 0,0446 \cdot 300 \cdot 0,059 = 0,79 \text{ g} \end{aligned}$$

Y al tanque de impregnación de rutenio entrará lo restante:

$$\begin{aligned} \text{Proteínas que salen de la PHUn} &= 0,5095 \cdot 300 \cdot 0,05 = 7,64 \text{ g} \\ \text{Minerales que salen de la PHUn} &= 0,0446 \cdot 300 \cdot 0,941 = 12,59 \text{ g} \end{aligned}$$

La quitina en agua subcrítica no se pierde casi nada, habría que irse a procesos con más temperatura para conseguir eliminar algo, luego toda la quitina que entra al proceso es la que se va a emplear para la síntesis de catalizador.

De modo que el sólido que entra al tanque de impregnación de rutenio, que corresponde al soporte 1 elegido previamente para la síntesis de catalizador, tiene la composición de la Tabla 24.

Tabla 24. Composición soporte para la síntesis de catalizador

Proteína	7,64 g	4,96 %
Quitina	133,77 g	86,86 %
Minerales	12,59 g	8,18 %
TOTAL	154,00 g	100,00%

Por último, en el laboratorio para la deposición de rutenio se realizaron dos mezclas que se homogeneizaron en el ultrasonidos, una con 0,2436 g de $RuCl_3 \cdot xH_2O$ y 20 mL de agua y la otra de 2,0032 g de soporte con 40 mL de agua, que posteriormente se juntaron en un vaso de precipitados de 600 mL para llevarla a evaporación.

Como en el tanque modelo del laboratorio de 0,6 litro se introducen 2,25 gramos de sólido y 0,06 litros de agua tipo II, en el tanque prototipo se usará una cantidad proporcional, sabiendo que el agua necesaria tiene que ser la décima parte del volumen del recipiente para que el espaciado sea igual que en el tanque modelo. Luego, para que se cumpla el cambio de escala 10:1, el volumen del tanque prototipo para la deposición de rutenio será de 6 litros y se introducirán 22,5 gramos de sólido y 0,6 litros de agua por carga.

Además, en esta planta piloto como se tiene 154 gramos de soporte, para que se mantenga la misma proporción en el tanque prototipo se tendrá que añadir:

$$\text{Masa de precursor} = \frac{154 \text{ g} \cdot 0,2436 \text{ g}}{2,0032 \text{ g}} = 18,73 \text{ g } RuCl_3 \cdot xH_2O$$

Y, las cantidades de agua serán:

$$\begin{aligned} \text{Volumen de agua para la mezcla del soporte} &= \frac{40 \text{ mL} \cdot 154 \text{ g}}{2,0032 \text{ g}} \\ &= 3,07 \text{ L agua tipo II} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen de agua para la mezcla del precursor} &= \frac{20 \text{ mL} \cdot 18,73 \text{ g}}{0,2436 \text{ g}} \\ &= 1,54 \text{ L agua tipo II} \end{aligned}$$

De modo, que para la fabricación del catalizador se introducen en el tanque agitado de impregnación de rutenio dos fases sólidas, la cáscara desmineralizada y desproteïnizada, es decir,

el soporte, y el precursor de rutenio. La composición total del sólido que entra en esta etapa se muestra en la Tabla 25.

Tabla 25. Sólido que entra al tanque de impregnación de rutenio

Proteína	7,64 g	4,42%
Quitina	133,77 g	77,44%
Minerales	12,59 g	7,29 %
Rutenio	18,73 g	10,85 %
TOTAL	172,73 g	100,00%

En total, se tienen 172,73 gramos de sólido y 4,61 L de agua para llevar a cabo la síntesis del catalizador. Como en cada carga se introducen 22,5 gramos de sólido y 0,6 litros de agua para mantener el cambio de escala, se realizarán 8 cargas en 6 horas (tiempo máximo que puede operar la planta), por lo que el tiempo de mezcla de cada carga es de 45 minutos.

En la Tabla 26 se indican las cantidades necesarias obtenidos a través del balance de materia y energía para dimensionar esta planta piloto.

En el balance de energía se calcula que el agua subcrítica a 190 bar se calienta a 336,68°C, por lo que se busca su densidad en el NIST (The National Institute of Standards and Technology) (*Propiedades Termofísicas de Sistemas Fluidos, n.d.*). Teniendo en cuenta que a la instalación de desproteínización, que opera 3 horas al día, entran 4,5 kg/h de agua subcrítica, se calcula la cantidad necesaria al día.

$$\rho_{\text{agua sub}} (336,68^{\circ}\text{C y } 190 \text{ bar}) = 643,88 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Cantidad diaria de agua subcrítica} = \frac{13,5 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \cdot 1000\text{L}}{643,88 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 20,96 \text{ L}$$

Por otra parte, la cantidad total de agua tipo III engloba el agua de lavado y el agua necesario para preparar la suspensión de sólidos que entran a la PHUn (5,7 L).

Tabla 26. Datos obtenidos en los balances de materia y energía

Necesidades	Cantidades diarias
Cáscara de crustáceos	1000 g
Agua subcrítica	20,96 L
Disolución de ácido fórmico 1M	16 L
Agua tipo III	41,7 L
Agua tipo II	4,61 L
RuCl₃·xH₂O	18,73 g

4.4.2. BALANCES DE ENERGÍA

Los equipos con necesidades de energía calorífica de esta planta son el intercambiador de calor (E-100) de la PHUn y el tanque agitado encamisado para la impregnación de rutenio (R-103).

La desproteinización en la PHUn es un proceso rápido y continuo en el que se bombea 2kg/h de suspensión al 5% de biomasa a 20 °C (corriente 20) y 4,5 kg/h de agua subcrítica que se calienta (corriente 26). Ambas corrientes se mezclan a 255 °C y 190 bar antes de entrar al reactor (corriente 27). Por tanto, a través de un balance de energía al nudo de mezcla (Ecuación 18), se calcula la temperatura a la que hay que calentar el agua subcrítica en la PHUn.

$$\dot{m}_{20} \cdot h_{20} + \dot{m}_{26} \cdot h_{26} = \dot{m}_{27} \cdot h_{27} \quad [Ec.18]$$

Para ello, se calcula la entalpía específica de cada corriente. La entalpía específica de la suspensión se determina mediante la Ecuación 19.

$$h_{20}^{susp} = x_{agua} \cdot h_{agua} + x_{biomasa} \cdot h_{biomasa} \quad [Ec.19]$$

La entalpía específica del agua se busca en el NIST (The National Institute of Standards and Technology) (*Propiedades Termofísicas de Sistemas Fluidos, n.d.*) a 20°C y 190 bar, y la de la biomasa se puede estimar por calor específico (Ecuación 20), suponiendo que el calor específico de la biomasa es 1,5 kJ/kg·K y que la temperatura de referencia es 0°C.

$$h_{20,agua} (20^{\circ}C \text{ y } 190 \text{ bar}) = 83 \frac{kJ}{kg}$$
$$h_{20,biomasa} = c_{p,biomasa} \cdot (T_{20} - T_{ref}) \quad [Ec.20]$$
$$h_{20,biomasa} = 1,5 \frac{kJ}{kg \cdot K} \cdot (20^{\circ}C - 0^{\circ}C) = 30 \frac{kJ}{kg}$$

Luego:

$$h_{20}^{susp} = 0,05 \cdot 30 + 0,95 \cdot 83 = 80,35 \frac{kJ}{kg}$$

La corriente de mezcla tiene un flujo total de 6,5 kg/h, de los cuales 0,1 kg/h corresponden a biomasa y los 6,4 kg/h restantes, agua. De modo que la entalpía específica de la mezcla se calcula también con la Ecuación 19, buscando la del agua y estimando la de la biomasa con la Ecuación 20.

$$h_{27,agua} (255^{\circ}C \text{ y } 190 \text{ bar}) = 1110,1 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_{27,biomasa} = 1,5 \frac{kJ}{kg \cdot K} \cdot (255^{\circ}C - 0^{\circ}C) = 382,5 \frac{kJ}{kg}$$

$$h_{27}^{mezcla} = 0,985 \cdot 1110,1 + 0,015 \cdot 382,5 = 1099,19 \frac{kJ}{kg}$$

Por tanto, se despeja de la Ecuación 18 la entalpía de la corriente de agua subcrítica.

$$h_{26}^{agua \text{ sub}} = \frac{6,5 \cdot 1099,19 - 2 \cdot 80,35}{4,5} = 1552,01 \frac{kJ}{kg}$$

Para saber a qué temperatura hay que calentar el agua subcrítica para que la mezcla entre en la PHUn a 255°C, se busca la temperatura a la cual el agua está a 190 bar con una entalpía de 1552,01 kJ/kg.

$$T_{26}^{agua \text{ sub}} = 336,68^{\circ}C$$

Por otro lado, en el tanque de impregnación de rutenio se va a estudiar la transmisión de calor.

Se realizan seis horas de secado por cargas de sólido de 22,5 gramos (2,45 gramos de soporte y 20,05 gramos de precursor). La composición del sólido está especificada en la Tabla 26 del balance de materia.

Para calcular el calor específico por carga empleado para calentar la mezcla desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de secado (105°C) (Ecuación 21), se necesita la capacidad calorífica del sólido que se calcula a partir de las capacidades caloríficas de sus componentes mayoritarios (Ecuación 22).

$$c_{p,quitina} = 0,32 \frac{kcal}{kg \cdot ^{\circ}C}$$

$$c_{p,proteína} = 0,46 \frac{kcal}{kg \cdot ^{\circ}C}$$

$$c_{p,CaCO_3} = 0,24 \frac{kcal}{kg \cdot ^{\circ}C}$$

$$c_{p,RuCl_3 \cdot xH_2O} = 0,22 \frac{kcal}{kg \cdot ^{\circ}C}$$

$$C_{p,sólido} = Z_{quitina} \cdot C_{p,quitina} + Z_{proteína} \cdot C_{p,proteína} + Z_{CaCO_3} \cdot C_{p,CaCO_3} + Z_{RuCl_3 \cdot xH_2O} \cdot C_{p,RuCl_3 \cdot xH_2O} \quad [Ec.22]$$

$$C_{p,sólido} = 0,7744 \cdot 0,32 + 0,0442 \cdot 0,46 + 0,0729 \cdot 0,24 + 0,1085 \cdot 0,22 = 0,31 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$$

Por tanto:

$$Q = \dot{m} \cdot C_{p,sólido} \cdot \Delta T \quad [Ec.21]$$

$$Q = 172,73 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 0,31 \frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (105^\circ C - 20^\circ C) = 4,55 \text{ kcal} = 5,28 \text{ W}$$

Y, para calcular el calor específico necesario para el secado del sólido se utiliza Ecuación 23.

$$Q = m_{agua \text{ evaporada}} \cdot \Delta H_{\text{vaporización}} \quad [Ec.23]$$

La masa de agua evaporada por carga se determinó por diferencia de peso antes y después del calentamiento, asumiendo que toda la pérdida de masa corresponde a agua (Ecuación 24). Se tienen que evaporar 4,61 L de agua, que es el volumen que se añadió para preparar las mezclas del soporte y precursor tal y como se especifica en el balance de materia, y se quiere realizar en 6 horas.

Por tanto:

$$m_{agua \text{ evaporada}} = \frac{\text{Masa suspensión antes del calentamiento} - \text{Masa final}}{\text{Tiempo de operación}} \quad [Ec.24]$$

$$m_{agua \text{ evaporada}} = \frac{(4610 \text{ g} + 172,73 \text{ g}) - 172,73 \text{ g}}{6 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s}} = 2,13 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s}$$

Siendo la entalpía de vaporización del agua:

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = 2257 \frac{kJ}{kg}$$

Luego, sustituyendo en la Ecuación 23:

$$Q = 2,13 \cdot 10^{-4} \frac{kg}{s} \cdot 2257 \frac{kJ}{kg} = 480,74 \text{ W}$$

De modo que la necesidad de energía calorífica del tanque de deposición de rutenio (R-103) al día es:

$$Q = 5,28 W + 480,74 W = 486,02 W$$

4.5. DISEÑO DE EQUIPOS

4.5.1. DIMENSIONADO DEL TANQUE DE DESMINERALIZACIÓN (R-101)

Para dimensionar el tanque, para sustituir las bolas utilizadas en el tanque del laboratorio, se instalarán cuatro baffles verticales en las paredes internas del reactor para mantener la eficiencia de homogeneización observada a escala de laboratorio. La anchura de cada baffle será aproximadamente el 10 % del diámetro interno del tanque, como se recomienda en la bibliografía de diseño de reactores agitados (Fogler, 2016). Esta configuración permite mantener un perfil de agitación radial adecuado, evitar la formación de vórtices y facilitar el contacto entre partículas sólidas y el reactivo líquido.

4.5.1.1. DATOS DE PARTIDA Y BASES DE DISEÑO

Los datos de partida para el diseño del tanque agitado de desmineralización se recogen en la Tabla 27.

Tabla 27. Datos de partida del tanque prototipo de desmineralización

SERVICIO	Recipiente encamisado sometido a agitación cuya función es desmineralizar las cáscaras de crustáceos
CAPACIDAD	Volumen útil del tanque = 8,5 L
TIPO Y FORMA	Recipiente cerrado a la atmósfera con forma cilíndrica con una capacidad de 10 L y colocado en posición vertical
CÓDIGO DE DISEÑO	El dimensionado mecánico del recipiente se ha realizado a partir del código ASME Boiler and Pressure Vessel Code Sección VIII Div 1
TIEMPO DE VIDA	El tiempo de vida medio de este tipo de equipos es de 20 años
TEMPERATURA Y PRESIÓN DE DISEÑO	T _{diseño} = 25°C + 25°C =50°C P _{diseño} = 3,5 barg

Para el dimensionado de este equipo se aplica un cambio de escala con respecto al equipo usado en el laboratorio, cuyas dimensiones se indican en la Tabla 4.

Se referencia el equipo de laboratorio, el modelo, con el subíndice 1 y al prototipo que se va a diseñar con el subíndice 2.

Tabla 4. Dimensiones del reactor Afora 110 (modelo)

PARÁMETRO	VALOR (cm)
Diámetro del agitador (D_1)	9,5
Diámetro del Tanque (D_{T1})	10,0
Altura del líquido en el tanque (H_{L1})	3,5
Posición del agitador respecto al fondo (z_{A1})	1,5
Altura del Tanque (H_{T1})	20,0

4.5.1.2. CÁLCULOS JUSTIFICATIVOS

4.5.1.2.1. Dimensiones, tiempo de mezcla y velocidad de agitación

Para calcular las dimensiones del prototipo se aplica el criterio de semejanza geométrica, que se muestran en la Tabla 9 del apartado 3.2.1. *VARIABLES DE LA ETAPA DE DESMINERALIZACIÓN. Potencia de agitación e intensidad de mezclado*, fijando el diámetro del tanque como dimensión característica.

Además, para poder dimensionar el tanque también se tienen que cumplir los criterios de cambio de escala, siempre que exista semejanza geométrica, calculados en la Tabla 10 de ese mismo apartado.

Ambos criterios tienen que ser los mismos tanto en el modelo como en el prototipo.

Se conoce que el volumen del tanque prototipo es de 10 L, ya que se hace un cambio de escala 10:1.

$$V_2 = \frac{\pi}{4} \cdot D_{T2}^2 \cdot H_2 \quad [Ec.25]$$

Por tanto, aplicando las proporciones de la Tabla 9 y teniendo en cuenta la Ecuación 25 del volumen del tanque, se obtienen las dimensiones del tanque prototipo (Tabla 28).

Tabla 28. Dimensiones reactor prototipo de desmineralización escala mayor

PARÁMETRO	VALOR (cm)
Diámetro del agitador (D_2)	17,65
Diámetro del Tanque (D_{T2})	18,53
Altura del líquido en el tanque (H_{L2})	6,53
Posición del agitador respecto al fondo (z_{A2})	2,82
Altura del Tanque (H_{T2})	37,06

También se obtiene la velocidad de rotación aplicando el segundo criterio de cambio de escala de la Tabla 10 y el tiempo de mezcla sabiendo que producto de velocidad de agitación por el tiempo de mezcla tienen que ser igual tanto en el modelo como en el prototipo (Ecuación 26).

$$(N \cdot D)_1 = (N \cdot D)_2$$

$$N_2 = 0,54 \frac{rev}{s}$$

$$(N \cdot t_M)_1 = (N \cdot t_M)_2 \quad [Ec.26]$$

$$t_{M2} = 18,52 \text{ min}$$

Se supone que el tiempo de llenado y de vaciado del tanque son 6,5 min en total, por lo que el tiempo total de desmineralización por carga es de 25 min.

4.5.1.2.2. Cálculo del número de Reynolds

El número de Reynolds es un número adimensional que se define como la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas de un fluido en movimiento.

En el apartado 3.2.1. VARIABLES DE LA ETAPA DE DESMINERALIZACIÓN. Potencia de agitación e intensidad de mezclado, se calculó el Reynolds del modelo mediante la Ecuación 7.

$$Re = \frac{\rho_m \cdot D^2 \cdot N}{\mu_m} \quad [Ec. 8]$$

$$Re_{modelo} = 8768$$

Por tanto, el Reynolds del prototipo será, teniendo en cuenta el mismo valor de la densidad y viscosidad de la suspensión calculadas en esa misma sección con las Ecuaciones 9 y 11

respectivamente, y las dimensiones del tanque agitado a escala mayor:

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{c}{\rho_s} + \frac{100-c}{\rho}} \quad [Ec.9]$$

$$\mu_m = \mu_0 \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \Phi\right) \quad [Ec.11]$$

$$Re_{prototipo} = 16343$$

Como tanto el Reynolds del modelo como el del prototipo es mayor que el Reynolds crítico (Ecuación 13), el régimen del fluido es completamente turbulento, lo que resulta beneficioso para el cambio de escala.

$$Re_{cr} = \frac{6370}{(N_{pi})^{1/3}} = 5056 \quad [Ec.13]$$

A partir de la Figura 15, se determina un número de potencia de 2, teniendo en cuenta que se dispone de un agitador de palas inclinadas. Además, como el tanque modelo y el prototipo son geoméricamente semejantes, el número de potencia de ambos tanques es el mismo.

$$N_{p,modelo} = N_{p,prototipo} = 2$$

4.5.1.2.3. Potencia de agitación

La agitación es el fenómeno a través del cual se fuerza a un fluido mediante medios mecánicos a un fluido para que adquiera un movimiento circulatorio en el interior del recipiente. Su principal objetivo es conseguir que dos fases se mezclen, que se distribuyan uniformemente al azar entre sí (Agitación, n.d.).

El agitador del recipiente dimensionado se trata de una turbina de palas inclinadas, ya que son capaces de girar a velocidades elevadas en un amplio rango de viscosidades.

Como se indica en el apartado 4.5.1.2.2. *Cálculo del número Reynolds*, el régimen del fluido es completamente turbulento, por lo que se puede calcular la potencia del agitador del prototipo (P) mediante la Ecuación 27.

$$P = K_T \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \quad [Ec.27]$$

Siendo K_T la constante de agitación en función del tipo de agitador, que será la misma para el modelo y para el prototipo; N , las revoluciones por segundo del agitador; D , el diámetro del agitador y ρ , la densidad del fluido.

Experimentalmente, se determinó la potencia de agitación del tanque agitado del modelo mediante un vatímetro:

$$P_{\text{modelo}} = 36,68 \text{ W}$$

Considerando un rendimiento del 50%, a la suspensión le llega una potencia de:

$$P_{\text{modelo}} = 18,34 \text{ W}$$

Despejando la constante de agitación del modelo con la Ecuación 27, se calcula la potencia de agitación del prototipo con la misma ecuación.

$$K_{T_1} = K_{T_2} = \frac{36,68 \text{ W}}{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (1 \frac{\text{rev}}{\text{s}})^3 \cdot (0,095 \text{ m})^5} = 4740,36$$

$$P_2 = 4740,36 \cdot 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (0,54 \frac{\text{rev}}{\text{s}})^3 \cdot (0,1765 \text{ m})^5 = 127,84 \text{ W}$$

Suponiendo un rendimiento del 50%, la potencia del agitador prototipo será:

$$P_{\text{prototipo}} = 63,93 \text{ W}$$

4.5.1.3. DISEÑO MECÁNICO

El diseño mecánico del equipo se lleva a cabo con el código BPVC ASME, sección VIII división 1 (ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC), Section VIII, Div. 1, 1930).

4.5.1.3.1. Selección del material

Es necesario que el material sea químicamente resistente al fluido y que soporte la presión y a la temperatura necesarias, es decir las condiciones de diseño máximas.

Para seleccionar el material con las condiciones de presión y temperatura necesarias, se coge el valor de las máximas de diseño del tanque, es decir, 3,5 barg y 50°C.

Una vez definidas la temperatura, la presión y el tipo de fluido, que no contiene sustancias corrosivas, se elige el material, un acero inoxidable, según la tabla *Table 11.1 Materials of construction* (Moran, 2019). En las tablas hay dos tipos de acero inoxidable, el 304 y el 316,

pero como el prototipo puede tener aplicaciones alimentarias se elige el acero inoxidable 304 18 Cr, 8 Ni.

4.5.1.3.2. Espesores de pared

En primer lugar, hay que conocer la tensión máxima admisible (S) del material empleado utilizando la Tabla 29.

Tabla 29. Esfuerzos máximos permisibles según el código BPVC ASME sección VIII div.1 (Towler & Sinnott, 2013)

Material	Grade	Min. tensile strength (ksi)	Min. yield strength (ksi)	Maximum temperature (°F)	Maximum allowable stress at temperature °F (ksi = 1000 psi)				
					100	300	500	700	900
Carbon steel	A285 Gr A	45	24	900	12.9	12.9	12.9	11.5	5.9
Killed carbon steel	A515 Gr 60	60	32	1000	17.1	17.1	17.1	14.3	5.9
Low-alloy steel 1¼ Cr, ½ Mo, Si	A387 Gr 22	60	30	1200	17.1	16.6	16.6	16.6	13.6
Stainless steel 13 Cr	410	65	30	1200	18.6	17.8	17.2	16.2	12.3
Stainless steel 18 Cr, 8 Ni	304	75	30	1500	20.0	15.0	12.9	11.7	10.8
Stainless steel 18 Cr, 10 Ni, Cb	347	75	30	1500	20.0	17.1	15.0	13.8	13.4
Stainless steel 18 Cr, 10 Ni, Ti	321	75	30	1500	20.0	16.5	14.3	13.0	12.3
Stainless steel 16 Cr, 12 Ni, 2 Mo	316	75	30	1500	20.0	15.6	13.3	12.1	11.5

Note:

1. The stress values for type 304 stainless steel are not the same as those given for stainless steel 304L in Table 7.8.

2. 1 ksi = 1000 psi = 6.8948 N/mm²

Como la temperatura máxima son 50°C, es decir 122°F, a partir la Tabla 29 se obtiene la tensión máxima admisible del material Stainless steel 18 Cr, 8 Ni, para 300 °F.

$$S = 15,0 \text{ ksi} = 15000 \text{ psi} = 1,034 * 10^8 \text{ N/m}^2$$

Por otro lado, la eficiencia de la soldadura (E) depende del tipo de unión y de la calidad de la soldadura. El código BPVC ASME sec. VIII y div.1 define cuatro categorías de soldadura:

- Categoría A: Soldaduras longitudinales o en espiral de la carcasa principal, los cuellos o las boquillas, o soldaduras circunferenciales que conectan las cabezas semiesféricas a la carcasa principal, los cuellos o las boquillas.
- Categoría B: Soldaduras circunferenciales en la carcasa principal, o los cuellos o las boquillas, o que conecten una cabeza con forma que no sea semiesférica.
- Categoría C: Soldaduras de conexión de bridas, placas tubulares o cabezas planas a la carcasa, la cabeza conformada, el cuello o la boquilla.
- Categoría D: Soldaduras de conexión de las cámaras de comunicación o de las toberas a la

carcasa, a los cabezales o a las cubiertas.

Se elige un valor de eficiencia de soldadura de $E=0,85$ pero se podría escoger cualquiera de las categorías de soldadura, como se muestra en la Tabla 30.

Tabla 30. Eficiencia máxima permitida según el código BPVC ASME sección VIII div.1 (Towler & Sinnott, 2013)

Joint description	Joint category	Degree of radiographic examination		
		Full	Spot	None
Double-welded butt joint or equivalent	A, B, C, D	1.0	0.85	0.70
Single-welded butt joint with backing strip	A, B, C, D	0.9	0.8	0.65
Single-welded butt joint without backing strip	A, B, C	NA	NA	0.60
Double full-fillet lap joint	A, B, C	NA	NA	0.55
Single full-fillet lap joint with plug welds	B, C	NA	NA	0.50
Single full-fillet lap joint without plug welds	A, B	NA	NA	0.45

4.5.1.3.3. Espesor de carcasa

Para calcular el espesor de carcasa se sigue el código de diseño ASME BPVC sección VIII div.1.

Debe existir un espesor mínimo de pared que garantice que el tanque es lo suficientemente rígido para soportar su peso y el de cualquier carga ocasional.

Según la Tabla 31, se obtiene que el espesor mínimo es de 5 mm, teniendo en cuenta que el diámetro del tanque prototipo es 0,1853 m.

Tabla 31. Espesores mínimos de pared en función del diámetro del recipiente (Towler & Sinnott, 2013)

Vessel Diameter (m)	Minimum Thickness (mm)
1	5
1 to 2	7
2 to 2.5	9
2.5 to 3.0	10
3.0 to 3.5	12

Como el tanque es cilíndrico, para calcular el espesor de la carcasa hay que calcular el espesor longitudinal y circunferencial y seleccionar de los dos el más restrictivo, es decir, aquel cuyo valor sea más grande. Si ninguno de ellos es mayor que el mínimo, el espesor de la carcasa corresponderá al valor mínimo.

Para el cálculo de estos espesores se sigue el código ASME BPVC sección VIII div.1 UG-27:

Espesor circunferencial

Para calcular la tensión circunferencial se utiliza la Ecuación 28.

$$t_c = \frac{PR}{SE-0,6P} \quad [Ec.28]$$

Donde t_c es el espesor circunferencial (in); P, la presión interna de diseño (psi); R, el radio interno del tanque (in); S, la tensión máxima admisible del material de construcción (psi) y E, la eficacia de la soldadura.

Sustituyendo todos los valores se obtiene:

$$t_c = \frac{50,76 \text{ psi} \cdot 3,65 \text{ in}}{15000 \text{ psi} \cdot 0,85 - 0,6 \cdot 50,76 \text{ psi}} = 0,0146 \text{ in} = 0,3708 \text{ mm}$$

Espesor longitudinal

El espesor longitudinal se calcula con la Ecuación 29.

$$t_l = \frac{PR}{2SE+0,4P} \quad [Ec.29]$$

$$t_l = \frac{50,76 \text{ psi} \cdot 3,65 \text{ in}}{2 \cdot 15000 \text{ psi} \cdot 0,85 + 0,4 \cdot 50,76 \text{ psi}} = 0,0073 \text{ in} = 0,1854 \text{ mm}$$

Por lo tanto, como ninguno de los espesores calculados es mayor que el mínimo de pared, se escoge el mínimo de pared, luego el espesor de la carcasa es de 5 mm.

Para calcular el espesor final de diseño de la carcasa (Ecuación 30) es necesario aplicar un sobreespesor por corrosión (CA) y sobredimensionar dicho valor un 12,5 %, de tolerancia de fabricación, siguiendo las recomendaciones del código ASME y normativa europea EN 13445.

Este factor del 12,5 % es un incremento del espesor calculado teóricamente, que se añade para compensar irregularidades en el proceso de laminado del metal, desgaste por uso, variaciones en el espesor de la chapa y seguridad mecánica adicional.

$$t_d = (t + CA) \cdot 1,125 \quad [Ec.30]$$

Para el sobreespesor por corrosión se toma un valor estándar recomendado por la norma ASME, de 2 mm, ya incluido en los espesores mínimos de la Tabla 31.

De modo que el espesor final de diseño de carcasa es:

$$t_d = 5 \cdot 1,125 = 5,628 \cong 6 \text{ mm}$$

4.5.1.3.4. Espesor de los cabezales

Cabezal superior

Existen tres tipos de cabezales: hemisférico, toriesférico y elipsoidal.

Se selecciona el cabezal elipsoidal, ya que soporta presiones hasta 15 bar y es el modelo más común y económico.

Como el material empleado y la temperatura son los mismos que en la carcasa, la tensión máxima admisible es la misma, $S = 15,0 \text{ ksi} = 15000 \text{ psi}$, pero el valor admisible de eficiencia de soldadura cambia. El cabezal al estar fabricado por moldeo, no lleva soldadura y la eficiencia de las juntas es $E = 1$.

El espesor del cabezal elipsoidal se calcula mediante la Ecuación 31.

$$t = \frac{P_i \cdot D_i}{2SE - 0,2 \cdot P_i} \quad [\text{Ec.31}]$$

Siendo P la presión interna de diseño (psi) y D, el diámetro interno del tanque (in).

$$t = \frac{50,76 \text{ psi} \cdot 7,29 \text{ in}}{2 * 15000 \text{ psi} \cdot 1 - 0,2 \cdot 50,76 \text{ psi}} = 0,0123 \text{ in} = 0,3124 \text{ mm}$$

Aplicando el sobreespesor por corrosión ($CA = 2\text{mm}$) y una tolerancia de fabricación del 12,5%, el espesor mínimo calculado del cabezal superior resulta:

$$t = (0,3124 + 2) \cdot 1,125 = 2,60 \cong 3\text{mm}$$

Cabezal inferior

Para seleccionar el tipo de cabezal inferior del tanque, se calculan los espesores para los distintos tipos y se escoge el menor, para disminuir los costes.

- Fondo cónico

Se calcula con la Ecuación 32.

$$t = \frac{PR}{(SE - 0,6P)} \cdot \left(\frac{1}{\cos^2 \alpha} \right) \quad [\text{Ec.32}]$$

Donde E es eficiencia de la junta (E=1); S, la tensión máxima admisible (15000 psi); D, diámetro del tanque 3,65 in (9,265 cm); α , el semiángulo del cono respecto a la vertical de 0,7854 rad (45°C), y P es la suma de la presión de diseño y la presión hidrostática del líquido contenido en el tanque (valor que se usa para todos los tipos de fondos).

La presión hidrostática se calcula con la Ecuación 33.

$$P_{hidr} = \rho \cdot g \cdot H_L \quad [Ec.33]$$

Donde ρ es la densidad de la suspensión calculada en la Ecuación 7 y H_L la altura del tanque prototipo recogida en la Tabla 28.

Por tanto, la presión hidrostática es:

$$P_{hidr} = 1036,22 \frac{kg}{m^3} \cdot 9,8 \frac{m}{s^2} \cdot 0,3706 m = 3763,43 \frac{kg}{m \cdot s^2} = 0,55 psi$$

De modo que P es:

$$P = 50,76 psi + 0,55 psi = 51,31 psi$$

Y, el valor del cabezal inferior cónico:

$$t = 0,025 in = 0,635 mm$$

- Fondo semiesférico

Se calcula con la Ecuación 34.

$$t = \frac{PD}{4SE - 0,4P} \quad [Ec.34]$$

$$t = 0,0062 in = 0,16 mm$$

- Fondo elipsoidal

Se calcula con la Ecuación 35.

$$t = \frac{PD}{2SE - 0,2P} \quad [Ec.35]$$

$$t = 0,0125 in = 0,30 mm$$

- Fondo toriesférico

Se calcula con la Ecuación 36.

$$t = \frac{0,885 \cdot P_i \cdot R_c}{SE - 0,1 \cdot P_i} \quad [Ec.36]$$

Donde R_c es el radio interno del tanque (3,65 in) y P es la presión interna de diseño (psi).

$$t = 0,0110 \text{ in} = 0,28 \text{ mm}$$

Por tanto, se selecciona el fondo semiesférico, al cual hay que añadir el valor del sobreespesor por corrosión ($CA = 2 \text{ mm}$) y el factor de 1,125 como tolerancia de fabricación.

Luego, el espesor calculado del cabezal inferior es el siguiente:

$$t = 2,43 \text{ mm} \cong 3 \text{ mm}$$

Tanto el cabezal inferior como el superior requieren espesores menores que el mínimo para la carcasa (Tabla 31), por tanto, se decide homogeneizar espesores y construir ambos cabezales también con un espesor de 5 mm como la carcasa.

4.5.1.3.5. Presión de prueba hidrostática

Los recipientes deben someterse a una prueba hidráulica ya que se debe comprobar que son capaces de soportar una presión superior a la presión de diseño. Esta presión es la prueba hidrostática, que se determina con la Ecuación 37.

$$P_{prueba} = 1,3 \cdot P_{diseño} \cdot \frac{S_t}{S_d} \quad [Ec.37]$$

S_t es la tensión máxima admisible a la temperatura de la prueba (temperatura ambiente), por lo que toma un valor de 20000 psi; S_d es la tensión máxima a la temperatura de diseño (15000 psi).

Por tanto:

$$P_{prueba} = 1,3 \cdot 50,76 \text{ psi} \cdot \frac{20000 \text{ psi}}{15000 \text{ psi}} = 87,98 \text{ psi}$$

Hay que comprobar que los espesores calculados anteriormente son capaces de soportar esta presión. Si los nuevos espesores calculados son más pequeños que los anteriores, el primer espesor es capaz de soportar la presión de prueba hidráulica; en cambio, si el nuevo espesor calculado es mayor que el anterior, el espesor de diseño no es suficiente y se toma como valor del espesor el último calculado.

De modo que, los nuevos espesores calculados con la presión de prueba hidráulica son:

Espesor de carcasa

- Espesor circunferencial: 0,64 mm
- Espesor longitudinal: 0,32 mm

Espesor del cabezal superior

- Espesor elipsoidal: 2,86 mm

Espesor del cabezal inferior

- Espesor semiesférico: 2,56 mm

Como se puede observar, los espesores requeridos para soportar la presión de prueba hidrostática son menores que los espesores con los que se van a construir la carcasa y los cabezales (todos ellos 5 mm), por lo que el diseño es correcto y se puede realizar la prueba hidrostática de 87,98 psi.

4.5.2. ETAPA DE FILTRACIÓN (F-100)

4.5.2.1. DESCRIPCIÓN DEL FILTRO

El filtro tipo del laboratorio es un filtro prensa placas y marcos MSM-250-c-05-06 de la marca AS FILTRACIÓN (ASFiltración, n.d.), de 0,6 metros de altura, 0,8 metros de anchura, una longitud de 1,5 metros, con un marco cuyas dimensiones son de 29 cm de altura, 24 cm de longitud y 4,5 cm de anchura. La presión máxima de alimentación es 6 bar.

El filtro está conectado a una bomba neumática DL25-Elastomer-External de la marca DEPA (Förderkurven DEPA-Druckluft-Membranpumpen Curves DEPA Air Operated Diaphragm Pumps, n.d.) cuyas curvas características se recogen en la Figura 17.

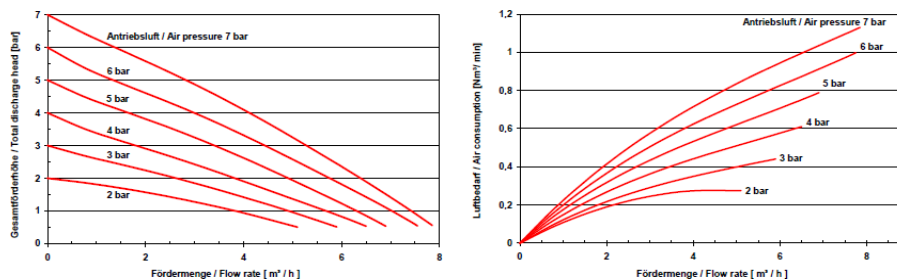


Figura 17. Curvas características de la bomba del filtro prensa

4.5.2.2. CAPACIDAD DE FILTRACIÓN

Para calcular la capacidad del filtro, se calcula el volumen de sólidos que se forma con la Ecuación 38.

$$V_{sólidos} = V_{torta} \cdot (1 - \varepsilon) \quad [Ec.38]$$

El volumen de torta por ciclo se obtiene mediante la Ecuación 39.

$$Volumen\ de\ torta = Volumen\ del\ marco \cdot Número\ de\ marcos \quad [Ec.39]$$

$$Volumen\ de\ torta = 0,29 \cdot 0,24 \cdot 0,045 \cdot 1 = 3,13 \cdot 10^{-3} m^3$$

Y, suponiendo una porosidad de 0,3, el volumen de sólidos será:

$$V_{sólidos} = 3,13 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot (1 - 0,3) = 2,19 \cdot 10^{-3} m^3$$

A través de la densidad del sólido se obtiene la masa de sólidos y, por tanto, la capacidad del filtro.

La densidad del sólido (ρ_s) se calcula con la densidad y la composición de la quitina, proteína y minerales, los componentes mayoritarios de la cáscara desmineralizada y seca, Tabla 23 del apartado 4.4.1. *BALANCES DE MATERIA*, utilizando la Ecuación 10.

$$\rho_{sólido} = 0,4459 \cdot 1,44 + 0,5095 \cdot 1,35 + 0,0446 \cdot 2,71 = 1,45 \frac{g}{mL} = 1450 \frac{kg}{m^3}$$

Por tanto:

$$Capacidad\ del\ filtro = 2,19 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot 1450 \frac{kg}{m^3} = 3,18 kg$$

El filtro tiene una capacidad de 3,18 kg de sólido, pero como se va a filtrar 300 g, el filtro nunca se va a llenar y la torta de filtración será finita.

4.5.2.3. CÁLCULO TIEMPO DE FILTRACIÓN

Se trabaja con una filtración a caída de presión constante, por lo que el caudal va a disminuir progresivamente.

El espesor de la torta (z) y el volumen de filtrado (V) obtenido en un tiempo t se relacionan con un balance de materia entre los sólidos en suspensión y la torta. El efecto del medio filtrante a caída de presión constante se estudia mediante la Ecuación 40 a través de la cual

se determina el tiempo de filtración por ciclo.

$$\frac{t}{V} = \frac{r \cdot \mu \cdot v}{2 \cdot A^2 \cdot (-\Delta P)} * V + \frac{r \cdot \mu \cdot z}{A \cdot (-\Delta P)} \quad [Ec.40]$$

Siendo:

- r , la resistencia específica de la torta, (m^{-2}), que se calcula para esferas con la Ecuación 41.

La porosidad de la torta toma un valor típico de 0,3 y suponiendo un diámetro medio de partículas de 10^{-4} m:

$$r = \frac{180 \cdot (1-s)}{s^3 \cdot D_p^2} \quad [Ec.41]$$

$$r = \frac{180 \cdot (1 - 0,3)}{0,3^3 \cdot (10^{-4})^2} = 4,67 * 10^{11} m^{-2}$$

- v es el volumen de torta depositado por unidad de volumen de filtrado, que se calcula a través de la Ecuación 42.

$$v = \frac{x_w \cdot \rho}{(1-x_w) \cdot (1-s) \cdot \rho_s - x_w \cdot s \cdot \rho} \quad [Ec.42]$$

La fracción másica de sólidos en suspensión (x_w), se calcula con la Ecuación 43.

$$x_w = \frac{\text{masa de sólido desmineralizado}}{\text{masa de sólido desmineralizado} + \text{masa de ácido fórmico}} \quad [Ec.43]$$

La masa de sólido que se va a filtrar es el que sale de la desmineralización. Como en cada carga se emplean 2 L de ácido fórmico y salen del tanque 50 g de sólido y, se realizan 8 cargas al día, la concentración de la alimentación del filtro será:

$$\text{Masa sólido alimentación} = 39,25 \frac{g}{\text{carga}} \cdot 8 \text{ cargas} \cong 300 g \text{ sólido}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa ácido fórmico 1M alimentación} &= 2 \frac{L}{\text{carga}} \cdot 8 \text{ cargas} = 16 L \\ &= 16 kg \text{ ácido fórmico 1M} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$x_w = \frac{0,3 kg}{0,3kg + 16 kg} = 0,018$$

De modo que el volumen de torta depositado por unidad de volumen de filtrado es:

$$v = \frac{0,018 \cdot 1}{(1 - 0,018) \cdot (1 - 0,3) \cdot 1,45 - 0,018 \cdot 0,3 \cdot 1} = 0,018$$

- μ es la viscosidad del agua a temperatura ambiente $8,9 \cdot 10^{-4}$ Pa·s.
- A es el área de filtración en m^2 , se calcula con la Ecuación 44.

$$A = 2 \cdot \text{Área de marco} \cdot \text{Números de marcos} \quad [\text{Ec.44}]$$

$$A = 2 \cdot 0,29 \cdot 0,24 \cdot 1 = 0,14 \text{ m}^2$$

- $(-\Delta P)$ es la caída de presión, es decir, la diferencia entre la presión de alimentación (entrada del filtro) y la presión atmosférica (salida del filtro).

$$-\Delta P = 1,1 \text{ bar} - 1,01325 \text{ bar} = 0,08675 \text{ bar} = 8675 \text{ Pa}$$

- z es el espesor de la torta, se supone un valor de 0,015 m
- V, el volumen de filtrado, es la cantidad de ácido fórmico que se recoge, ya que como el filtro no se llena, no se sabe cuánto volumen de torta se va a formar. Se calcula con la Ecuación 45.

$$V_{\text{filtrado}} = \text{Ácido fórmico alimentación} - \text{Ácido fórmico en la torta} \quad [\text{Ec.45}]$$

De la torta que se ha formado (Ecuación 39), el 0,3 son huecos, por tanto:

$$V_{\text{ácido fórmico torta}} = 0,3 \cdot 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 9,39 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,939 \text{ L}$$

Luego el volumen de filtración es:

$$V_{\text{filtrado}} = 16 \text{ L} - 0,939 \text{ L} = 15,06 \text{ L} = 0,015 \text{ m}^3$$

Luego, una vez calculados todos los parámetros, se despeja el tiempo de filtrado de la Ecuación 40.

$$\text{Tiempo de filtración por ciclo} = 81,95 \text{ s} \cong 1,37 \text{ min}$$

4.5.2.4. CÁLCULO TIEMPO DE LAVADO

Por otra parte, se determina el tiempo de lavado por ciclo del filtro prensa a través de la Ecuación 46:

$$Tiempo\ de\ lavado = \frac{Volumen\ de\ lavado\ (m^3)}{Caudal\ de\ la\ bomba\ (\frac{m^3}{h})} \quad [Ec.46]$$

Sabiendo que se emplean 36 L de agua para lavar todo el sólido y eligiendo un caudal de bomba de 6 m³/h de las curvas características de la bomba del filtro de la Figura 17:

$$Tiempo\ de\ lavado = \frac{0,036m^3}{6\ \frac{m^3}{h}} = 0,36\ min$$

4.5.2.5. CÁLCULO TIEMPO TOTAL DE UN CICLO DE FILTRACIÓN

Sabiendo el tiempo de filtración y el tiempo de lavado de la torta y, considerando un tiempo de descarga de 2 minutos, se obtiene el tiempo total de un ciclo de filtración mediante la Ecuación 47.

$$Tiempo\ total\ de\ un\ ciclo = tiempo\ de\ filtración + tiempo\ de\ lavado + tiempo\ de\ descarga \quad [Ec.47]$$

$$Tiempo\ total\ de\ un\ ciclo = 1,37\ min + 0,36\ min + 2\ min = 3,73\ min$$

4.5.3. DIMENSIONADO DEL TANQUE DE IMPREGNACIÓN DE RUTENIO (R-107)

4.5.3.1. **DATOS DE PARTIDA**

El objetivo del dimensionamiento de este equipo es el estudio de la transmisión de calor de un tanque agitado con encamisado.

Los valores característicos de los que se parte para dimensionar este tanque se recogen en la Tabla 32.

El tanque modelo se trata de un vaso de precipitados de vidrio, luego se asumió una conductividad térmica típica 1 W/m·K, correspondiente al vidrio empleado en el laboratorio (vidrio borosilicato).

Tabla 32. Parámetros característicos del tanque modelo de impregnación de rutenio

Velocidad de agitación	300 rpm (5 rev/s)
Diámetro del agitador	0,05 m
Diámetro recipiente	0,09 m
Altura recipiente	0,125 m
Volumen recipiente	0,6 L
Conductividad térmica de la pared	1 W/m·K
Espesor de la pared	0,0015 m

Para dimensionar el tanque prototipo, también de vidrio, se aplica un cambio de escala 10:1, luego el volumen del tanque será de 6 litros.

Como se va a estudiar la transmisión de calor en vez de la agitación, en este caso, la variable característica es el diámetro del tanque. Para realizar el dimensionamiento se buscó un tanque de vidrio encamisado comercial de 6 litros de la marca Laboao, cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33. Parámetros característicos del tanque prototipo de impregnación de rutenio

Diámetro interior tanque	0,185 m
Diámetro exterior con camisa	0,210 m
Altura interior tanque	0,275 m
Volumen tanque	6 L
Conductividad térmica de la pared	1 W/m·K
Espesor del vidrio	0,006 m

4.5.3.2. CÁLCULOS JUSTIFICATIVOS

4.5.3.2.1. Propiedades del sólido

Estas propiedades se calculan con las propiedades del agua y las de los sólidos empleados.

Se estima la densidad del sólido (Ecuación 48) formado por el precursor metálico y por el soporte, cuyos componentes se muestran en la Tabla 25 del apartado 4.4.1. *BALANCES DE MATERIA*.

$$\rho_{sólido} = z_{quitina} \cdot \rho_{quitina} + z_{proteína} \cdot \rho_{proteína} + z_{CaCO_3} \cdot \rho_{CaCO_3} + z_{RuCl_3 \cdot xH_2O} \cdot \rho_{RuCl_3 \cdot xH_2O} \quad [Ec.48]$$

$$\rho_{quitina} = 1,44 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{proteína} = 1,35 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{CaCO_3} = 2,71 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{RuCl_3 \cdot xH_2O} = 2,68 \frac{g}{ml}$$

Sustituyendo en la Ecuación 48, se obtiene la densidad del sólido para la síntesis del catalizador.

$$\begin{aligned} \rho_{sólido} &= 0,7744 \cdot 1,44 + 0,0442 \cdot 1,35 + 0,0729 \cdot 2,71 + 0,1085 \cdot 2,68 \\ &= 1,663 \frac{g}{mL} = 1663 \frac{kg}{m^3} \end{aligned}$$

Las propiedades del agua en las condiciones de diseño a 93°C, la temperatura a la cual se deja evaporar la mezcla, son:

$$\begin{aligned} \rho_{agua} &= 0,963 \frac{g}{mL} \\ \mu_{agua} &= 3,037 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s \end{aligned}$$

Sabiendo que se mezclan 2,0032 gramos de soporte en 40 mL de agua y 0,2436 gramos de precursor en 20 mL de agua, la fracción másica de sólidos en la suspensión se determina con la Ecuación 49.

$$C = \frac{\text{gramos de sólido seco}}{\text{gramos de sólido seco} + \text{gramos de agua}} \quad [Ec.49]$$

$$C (\%) = \frac{2,0032 g + 0,2436 g}{2,0032 g + 0,2436 g + (20 mL + 40 mL) \cdot 0,963 \frac{g}{mL}} * 100 = 3,74 \%$$

Además, la densidad y viscosidad de la suspensión se calculan de la misma forma que para el tanque de desmineralización, con las Ecuaciones 9 y 11.

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{c}{\rho_s} + \frac{100-c}{\rho}} \quad [Ec.9]$$

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{3,74}{1663} + \frac{100-3,74}{963}} = 978,40 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\mu_m = \mu_0 \cdot \left(1 + \frac{5}{2} \cdot \Phi\right) \quad [Ec.11]$$

Teniendo en cuenta la concentración de 3,74 % en masa de sólidos, se determina la fracción volumétrica de sólidos utilizando la Ecuación 12, para conocer la viscosidad de la suspensión.

$$\Phi = \frac{\frac{w_s}{\rho_s}}{\frac{w_s}{\rho_s} + \frac{w_l}{\rho_l}} \quad [Ec.12]$$

$$\Phi = \frac{\frac{0,0374}{1663}}{\frac{0,0374}{1663} + \frac{0,9626}{963}} = 0,022$$

Por tanto:

$$\mu_m = 3,037 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 + \frac{5}{2} \cdot 0,022\right) = 3,20 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Por último, el calor específico de la suspensión se calcula a partir del calor específico de la fase líquida y la fase sólida y de sus fracciones másicas, como se observa en la Ecuación 50.

$$c_{p,suspensión} = w_{liq} \cdot c_{p,liq} + w_{sol} \cdot c_{p,sol} \quad [Ec.50]$$

La capacidad calorífica del sólido se calculó en el apartado 4.4.2.BALANCES DE ENERGÍA a partir de la Ecuación 22 y, la fase líquida al ser agua pura, su c_p es conocido.

$$c_{p,liq} = 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

$$c_{p,sol} = 1,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

Por tanto, sustituyendo en la Ecuación 50:

$$c_{p,suspensión} = 0,9639 \cdot 4,18 + 0,0361 \cdot 1,3 = 4,08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

4.5.3.2.2. Cálculo número de Reynolds

En apartados anteriores ya se definió este número adimensional, que se calcula con la Ecuación 8.

$$Re = \frac{\rho_m \cdot D^2 \cdot N}{\mu_m} \quad [Ec. 8]$$
$$Re = \frac{978,4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (0,05 \text{ m})^2 \cdot 5 \text{ rev/s}}{3,20 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}} = 38219 \sim (4 * 10^4)$$

Para determinar el régimen del fluido se calcula el número de Reynolds crítico definido en la Ecuación 13. El régimen será turbulento si el número de Reynolds calculados es superior al Reynolds crítico.

$$Re_{cr} = \frac{6370}{(N_{pt})^{1/3}} \quad [Ec.13]$$

El número de potencia varía en función del agitador como se observó anteriormente en la Figura 16. Como se dispone de un agitador de planas inclinadas, el número de potencia es 2, y, por tanto:

$$Re_{cr} = \frac{6370}{(2)^3} = 5056$$

El Reynolds calculado es mayor que el crítico, por lo que el régimen del fluido es turbulento, lo que resulta adecuado para el cambio de escala.

4.5.3.2.3. Cálculo coeficiente de transmisión de calor

El coeficiente global de transmisión de calor del tanque de impregnación de rutenio se calcula considerando todas las resistencias térmicas en serie a través de la Ecuación 51.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{in}} + \frac{\delta}{k_w} + \frac{1}{h_{out}} \quad [Ec.51]$$

Donde U es el coeficiente global de transmisión de calor ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$); h_{in} , el coeficiente de convección del lado interno (la suspensión); δ , el espesor de la pared del reactor (0,006 m); k_w , la conductividad térmica de la pared (vidrio); y h_{out} , el coeficiente de convección del lado

externo (el agua de camisa).

Cálculo coeficiente de evaporación para la suspensión

Cuando se trabaja con una suspensión sólido-líquido, el coeficiente de convección interno (h_{in}) es menor respecto al de un fluido puro debido al aumento de viscosidad y la alteración del flujo. Este valor se corrige mediante la correlación de Nusselt, recomendada por Geankoplis (2003) para tanques agitados, en condiciones turbulentas y considerando las propiedades de la suspensión (Ecuación 52).

$$Nu = C * Re^a * Pr^b \quad [Ec.52]$$

Siendo Re el número de Reynolds calculado en el apartado anterior ($Re=37891$); Pr, el número de Prandtl del fluido; C, a y b, constantes experimentales que dependen del tipo de agitación.

Para un agitador de palas en régimen turbulento, los valores típicos de estas constantes son:

$$C = 0,36$$

$$a = 0,55$$

$$b = \frac{1}{3}$$

El número de Prandtl de la suspensión se calcula con la Ecuación 53.

$$Pr = \frac{c_{p,suspensión} \cdot \mu_m}{k} \quad [Ec.53]$$

La capacidad calorífica y la viscosidad de la suspensión ya han sido determinadas en el apartado 4.5.3.2.1. *Propiedades del sólido*, y k, es la conductividad térmica del agua (0,6 W/m·K).

De modo que:

$$Pr = \frac{4080 \frac{J}{kg \cdot ^\circ C} * 3,20 \cdot 10^{-4} Pa \cdot s}{0,6 \frac{W}{m \cdot K}} = 2,176$$

Sustituyendo en la Ecuación 52:

$$Nu = 0,36 * 38219^{0,55} * 2,176^{\frac{1}{3}} = 154,56$$

A partir del número de Nusselt se obtiene el coeficiente de convección interno mediante la

Ecuación 54.

$$h_{in} = \frac{Nu \cdot k}{D} \quad [Ec.54]$$

Donde D es el diámetro del agitador.

$$h_{in} = \frac{154,56 \cdot 0,6 \frac{W}{m \cdot K}}{0,05 m} = 1854,72 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Cálculo coeficiente de convección para el agua del encamisado

El coeficiente de convección del agua en la camisa se calcula mediante la correlación de Dittus–Boelter para flujo interno turbulento (Incropera et al., 2011), válida para flujo turbulento interno en tubos y utilizada en camisas con forma anular (Ecuación 55).

$$Nu = 0,023 * Re^{0,8} * Pr^{0,4} \quad [Ec.55]$$

El número de Reynolds se calcula con la Ecuación 56.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot D_h}{\mu} \quad [Ec.56]$$

Donde ρ y μ corresponden a la densidad y viscosidad del agua a temperatura ambiente, respectivamente; v , es la velocidad promedio del agua en la camisa; y D_h , es el diámetro hidráulico.

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

El diámetro hidráulico equivalente se calcula con la Ecuación 57, considerando un flujo anular, típico de una camisa de un reactor.

$$D_h = D_o - D_i \quad [Ec.57]$$

Siendo D_o el diámetro exterior de la camisa y D_i el diámetro interior del tanque.

$$D_h = 0,210 \text{ m} - 0,185 \text{ m} = 0,025 \text{ m}$$

Además, para maximizar la transferencia de calor, es deseable mantener $v > 0,5 \text{ m/s}$ (flujo

turbulento), por tanto, se supone que el agua circula a 0,5 m/s por la camisa.

Por tanto, el caudal volumétrico que circula por la camisa del reactor viene definido por la Ecuación 58.

$$Q = A \cdot v \quad [Ec.58]$$

Siendo A, el área transversal del canal anular que se calcula con la Ecuación 59.

$$A = \pi \cdot D_i \cdot H + \frac{\pi}{4} \cdot D_i^2 \quad [Ec.59]$$

$$A = \pi \cdot 0,185 \text{ m} \cdot 0,275 \text{ m} + \frac{\pi}{4} \cdot (0,185 \text{ m})^2 = 0,19 \text{ m}^2$$

De modo que:

$$Q = 0,19 \text{ m}^2 \cdot 0,5 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 0,095 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 95 \frac{\text{L}}{\text{s}}$$

Sustituyendo en la Ecuación 56, se obtiene el número de Reynolds.

$$Re = \frac{1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,5 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 0,025 \text{ m}}{10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}} = 12500 \quad (1,5 \cdot 10^4)$$

Por otra parte, el número de Prandtl se calcula con la Ecuación 60.

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k} \quad [Ec.60]$$

Donde c_p es la capacidad calorífica del agua y k , la conductividad térmica del agua.

$$Pr = \frac{4180 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}}{0,6 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}} = 6,97$$

Una vez determinados los números adimensionales, se calcula el número de Nusselt sustituyendo en la Ecuación 55.

$$Nu = 0,023 \cdot 12500^{0,8} \cdot 6,97^{0,4} = 94,74$$

Luego, el coeficiente de convección externa por la camisa se determina a partir de la Ecuación 61.

$$h_{out} = \frac{Nu \cdot k}{D_h} \quad [Ec.61]$$

$$h_{out} = \frac{94,74 \cdot 0,6 \frac{W}{m \cdot K}}{0,025 m} = 2273,76 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

Cálculo coeficiente de transmisión de calor

Se despeja de la Ecuación 51.

$$U = 143,29 \frac{W}{m^2 \cdot K}$$

CAPÍTULO 5. SEGURIDAD

El desarrollo experimental se ha llevado a cabo en el laboratorio del Grupo de Investigación PressTech, ubicado en la planta 0 del edificio Mergelina de la Escuela de Ingenierías Industriales (Universidad de Valladolid), empleando equipos como la instalación de agua subcrítica (PHUn) y sistemas de separación, agitación y calentamiento.

Como se han utilizado sustancias químicas corrosivas, condiciones de operación severas (presión, temperatura y ácidos) y materias primas de origen biológico, es necesario aplicar diversas medidas de seguridad para prevenir riesgos.

La materia prima utilizada (cáscaras de *Litopenaeus vannamei*) es un residuo orgánico que puede actuar como vector de microorganismos si no se conserva adecuadamente, por lo que hay que almacenarla en congelación a -20 °C hasta su uso, realizar el lavado y secado inicial con EPI completos y desinfectar las superficies de trabajo con etanol al 70 % para minimizar el riesgo biológico.

Para la etapa de desmineralización se empleó una disolución de ácido fórmico 1 M, preparada en una campana extractora para evitar la inhalación y daños irreversibles, ya que es un reactivo de alto riesgo. Para su manipulación es obligatorio utilizar guantes de nitrilo, gafas de seguridad y bata de laboratorio de manga larga. Además, es conveniente etiquetar adecuadamente los recipientes y almacenar temporalmente los residuos peligrosos en contenedores homologados.

En la etapa de desproteización, como la PHUn opera en condiciones de presión y temperaturas elevadas (255°C y 190 bar), es necesario realizar inspecciones previas de estanqueidad, válvulas y conexiones antes de cada experimento, comprobar el correcto funcionamiento de los manómetros y de las válvulas de seguridad, protección mediante pantalla de metacrilato y escudo térmico durante la fase de calentamiento y disponer de un protocolo de actuación frente a fugas o sobrepresión.

Además, la instalación cuenta con ducha de seguridad, lavaojos, extintores y señalizaciones visibles para posibles emergencias o evacuaciones.

CAPÍTULO 6. INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD

La sostenibilidad es un criterio fundamental que se aplica en el diseño y evaluación de procesos químicos, especialmente cuando se trabaja con materias primas residuales, y se desea la valorización de los subproductos y efluentes.

En este TFG, se parte del aprovechamiento de cáscaras de crustáceos, un residuo de origen marino, lo que ya representa una estrategia alineada con los principios de economía circular, reducción de residuos y valorización local.

Sin embargo, para que un proceso pueda considerarse verdaderamente sostenible, es necesario evaluarlo de forma cuantitativa mediante indicadores de sostenibilidad que involucren aspectos ambientales, económicos y sociales, para mejorar la sostenibilidad del proceso. Algunos de ellos son:

Intensidad de materiales (Material Intensity)

La intensidad de materiales se define como la cantidad de materias primas consumidas por cada kilogramo de producto útil generado (kg materia prima / kg producto), como se observa en la Ecuación 62.

$$\text{Intensidad de materiales} = \frac{\text{Masa total de materiales consumidos}}{\text{Masa de producto final útil}} \quad [\text{Ec.62}]$$

Las materias primas consumidas incluyen la cáscara que se introduce al tanque agitado de desmineralización (1000 g/día), el ácido fórmico que se emplea para preparar la disolución 1 M y el precursor metálico de rutenio hidratado (18,73 g/día). En cambio, el producto final útil es la masa total de catalizador Ru/quitina obtenida (22,2 g).

Se emplearon 16 L en total de ácido fórmico 1M. Teniendo en cuenta la densidad del ácido fórmico concentrado al 85% (1,22 g/mL) y que se necesitan 37,72 mL por cada litro de disolución, se calcula la masa de ácido fórmico comercial consumida.

$$\text{Masa ácido fórmico consumida} = 16 \text{ L} \cdot 37,72 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \cdot 1,22 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 736,29 \text{ g}$$

Por tanto, sustituyendo en la Ecuación 62:

$$\text{Intensidad de materiales} = \frac{1000 \text{ g} + 736,29 \text{ g} + 18,73 \text{ g}}{22,2 \text{ g}} = 79,05 \frac{\text{kg materiales}}{\text{kg catalizador}}$$

Este indicador refleja la eficiencia global del proceso en términos de consumo de recursos materiales. Un valor alto indica que se requiere mucha masa de entrada por cada unidad de producto, y, por lo tanto, baja eficiencia en el uso de recursos. En cambio, un valor bajo indica que el proceso es más sostenible.

En este caso se obtiene un indicador de Intensidad de Material alto, porque solo se está valorizando la fracción de quitina de la cáscara. Sería necesario valorizar la fracción proteica y especialmente la fracción mineral para que el proceso sea sostenible.

E-factor (Environmental Factor)

Cuantifica los residuos generados por cada kilogramo de producto útil (kg residuos / kg producto), Ecuación 63.

$$E - factor = \frac{\text{Masa total de residuos generados}}{\text{Masa de producto final útil}} \quad [Ec.63]$$

Los residuos generados se calculan con la Ecuación 64, sin incluir el producto útil y los subproductos valorizados.

$$\text{Residuos} = \text{Materia total} - \text{Producto útil} - \text{Subproductos valorizados} \quad [Ec.64]$$

Los subproductos valorizados obtenidos fueron el extracto proteico tras la centrifugación (145,21 g proteínas) y el formiato de calcio filtrado después de la desmineralización.

Para calcular la cantidad de formiato de calcio generada en el proceso de desmineralización con ácido fórmico, hay que considerar la reacción química de neutralización entre el ácido y los carbonatos o sales de calcio presentes en la cáscara de crustáceo [R1]. A partir de la composición de minerales de la cáscara inicial (70%), se calcula la masa total de carbonato de calcio que entra al tanque de desmineralización.

$$m_{CaCO_3} = 1000 \text{ g} \cdot 0,7 = 700 \text{ g}$$

Este $CaCO_3$ reacciona completamente con ácido fórmico y se convierte en $Ca(HCOO)_2$. Por tanto, teniendo en cuenta que un mol de $CaCO_3$ genera un mol de $Ca(HCOO)_2$, y las masas molares de ambos compuestos, se calcula la cantidad de formiato de calcio filtrado.

$$\begin{aligned} M_{CaCO_3} &= 100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ M_{Ca(HCOO)_2} &= 130,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ n_{CaCO_3} &= \frac{700 \text{ g}}{100,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,99 \text{ mol} \\ m_{Ca(HCOO)_2} &= 6,99 \text{ mol} \cdot 130,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 909,54 \text{ g} \end{aligned}$$

De modo que:

$$\text{Residuos} = 1755,02 \text{ g} - 22,2 \text{ g} - (145,21 \text{ g} + 909,54 \text{ g}) = 678,07 \text{ g}$$

Y, el E-factor será:

$$E - factor = \frac{678,07 \text{ g}}{22,2 \text{ g}} = 30,54$$

Intensidad energética (Energy Intensity):

La intensidad energética expresa el consumo total de energía, tanto térmica como eléctrica, por cada kilogramo de producto útil (MJ / kg producto), como se define en la Ecuación 65.

$$Intensidad\ energética = \frac{Energía\ total\ consumida\ durante\ el\ proceso}{Masa\ de\ producto\ final\ útil} \quad [Ec.65]$$

El proceso completo consume energía en la etapa de desmineralización, desproteínización y en la impregnación de rutenio (486,02 W, tal y como se calculó en el apartado 4.4.2. *BALANCES DE ENERGÍA*).

$$E_{impregnación\ rutenio} = 486,02\ W \cdot 6\ horas = 2,92\ kWh$$

Para calcular la energía consumida en el proceso de desmineralización, hay que tener en cuenta que se consumió 63,93 W por carga y se realizaron 8 cargas de 25 minutos.

$$E_{desmineralización} = 63,93\ W \cdot 8\ cargas \cdot \frac{25}{60}h = 213,1\ Wh = 0,213\ kWh$$

En la desproteínización, hay que tener en cuenta la energía térmica empleada en calentar el agua subcrítica hasta 336,68°C y las energías mecánicas que las bombas dosificadoras (P-104 y P-106) transfieren al fluido, como se muestra en la Ecuación 66.

$$E_{desproteínización} = E_{térmica} + E_{eléctrica} \quad [Ec.66]$$

Para calcular la energía térmica, se realiza un balance de energía considerando el flujo de agua subcrítica, el calor específico del agua y la diferencia de temperatura entre el inicio y el punto de operación (Ecuación 67).

$$E_{térmica} = \dot{m} \cdot c_{p,agua} \cdot \Delta T \quad [Ec.67]$$

$$E_{térmica} = 4,5 \frac{kg}{h} \cdot 4,18 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ C} \cdot (336,68^\circ C - 20^\circ C) = 5956,75 \frac{kJ}{h} = 1654,65\ W$$

Como el tiempo de operación de la PHUn fueron 3 horas:

$$E_{térmica} = 1654,65\ W \cdot 3\ horas = 4,96\ kWh$$

Por otro lado, la energía mecánica de las bombas se calcula con la Ecuación 68.

$$E_{mecánica} = Q \cdot (P_2 - P_1) \quad [Ec.68]$$

Donde Q, el caudal volumétrico del fluido (m^3/s); y (P_2-P_1) , es la diferencia de presión (Pa), ya que el consumo importante de estas bombas es comprimir el agua desde presión atmosférica (1 bar) hasta 190 bar.

Sabiendo que la bomba dosificadora (P-104) bombea 2 kg/h de suspensión a 20 °C y, la bomba (P-106), 4,5 kg/h de agua subcrítica a la misma temperatura, se calcula la potencia hidráulica para cada bomba.

$$\rho_{agua} (20 \text{ } ^\circ\text{C}, 190 \text{ bar}) = 1006,7 \frac{kg}{m^3}$$

Bomba dosificadora P-104

La densidad de una suspensión se calcula con la Ecuación 9, teniendo en cuenta la concentración de sólidos en masa (5%), la densidad del sólido y la densidad del líquido (agua a 20 °C y 190 bar).

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{c}{\rho_s} + \frac{100-c}{\rho}} \quad [Ec.9]$$

La densidad del sólido se determina con la Ecuación 10, teniendo en cuenta las composiciones de la Tabla 24 del apartado 4.4.1. BALANCES DE MATERIA .

$$\rho_{sólido} = z_{quitina} \cdot \rho_{quitina} + z_{proteína} \cdot \rho_{proteína} + z_{CaCO_3} \cdot \rho_{CaCO_3} \quad [Ec.10]$$

$$\rho_{quitina} = 1,44 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{proteína} = 1,35 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{CaCO_3} = 2,71 \frac{g}{mL}$$

$$\rho_{sólido} = 0,4459 \cdot 1,44 + 0,5095 \cdot 1,35 + 0,0446 \cdot 2,71 = 1,451 \frac{g}{mL} = 1451 \frac{kg}{m^3}$$

Por tanto:

$$\rho_m = \frac{100}{\frac{5}{1451} + \frac{100-5}{1006,7}} = 1022,35 \frac{kg}{m^3}$$

Y, el caudal volumétrico será:

$$Q = 2 \frac{kg}{h} \cdot \frac{m^3}{1022,35 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 5,43 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{s}$$

Sustituyendo en la Ecuación 68, se obtiene la energía mecánica de esta bomba.

$$E_{mecánica} = 5,43 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{s} \cdot (1,9 \cdot 10^7 Pa - 10^5 Pa) = 10,26 W$$

Bomba dosificadora P-106

$$Q = 4,5 \frac{kg}{h} \cdot \frac{m^3}{1006,7 kg} \cdot \frac{1 h}{3600 s} = 1,24 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}$$
$$E_{mecánica} = 1,24 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s} \cdot (1,9 \cdot 10^7 Pa - 10^5 Pa) = 23,44 W$$

De modo que la energía mecánica consumida en el proceso de desproteinización es:

$$E_{mecánica total} = 10,26 W + 23,44 W = 33,7 W$$

Esta es la energía mecánica útil, pero las bombas necesitan más energía eléctrica por las pérdidas internas. Suponiendo que las bombas son isoentrópicas con un rendimiento del 80%, se obtiene la potencia eléctrica requerida, según la Ecuación 69.

$$P_{eléctrica} = \frac{E_{mecánica total}}{\eta} \quad [Ec.69]$$

$$P_{eléctrica} = \frac{33,7 W}{0,8} = 42,13 W$$

Como las bombas dosificadoras de la PHUn están 3 horas bombeando a 190 bar:

$$E_{eléctrica} = 42,13 W \cdot 3 horas = 0,13 kWh$$

Sustituyendo en la Ecuación 66, se obtiene la energía total consumida en el proceso de desproteinización.

$$E_{desproteinización} = 4,96 kWh + 0,13 kWh = 5,09 kWh$$

Además, también es importante calcular la energía consumida durante la molienda de cáscaras de *Litopenaeus vannamei* en un molino de cuchillas y la energía requerida para el secado, eliminando así la humedad de las cáscaras para introducirlas al proceso.

La energía eléctrica consumida por el molino se calcula con la Ecuación 70.

$$E_{molino} = P \cdot t \quad [Ec.70]$$

Siendo P, la potencia del motor del molino (kW) y t, el tiempo de operación (h).

Suponiendo que la potencia nominal del molino de cuchillas es de 1,5 kW y funciona durante 10 minutos para moler los 1000 g de cáscara que se necesitan al día:

$$E_{molino} = 1,5 \text{ kW} \cdot 0,167 \text{ h} = 0,25 \text{ kWh}$$

Por otro lado, la energía consumida en el secado de cáscaras de crustáceos se calcula con la Ecuación 71.

$$E_{secado} = m_{agua} \cdot \lambda \quad [Ec.71]$$

La masa de agua eliminada se calcula con la Ecuación 72.

$$m_{agua} = m_{inicial} \cdot \frac{h_i - h_f}{100} \quad [Ec.72]$$

Donde h_i es la humedad inicial de la cáscara húmeda (70%) y h_f , la humedad final tras el secado (10%).

Y, el calor latente de vaporización del agua es:

$$\lambda = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Por tanto:

$$m_{agua} = 1 \text{ kg} \cdot \frac{70 - 10}{100} = 0,6 \text{ kg}$$

$$E_{secado} = 0,6 \text{ kg} \cdot 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 1354,2 \text{ kJ} = 0,376 \text{ kWh}$$

De modo que, sustituyendo en la Ecuación 65, se obtiene la intensidad energética del proceso.

$$\text{Intensidad energética} = \frac{0,213 \text{ MJ} + 5,09 \text{ MJ} + 2,92 \text{ MJ} + 0,25 \text{ MJ} + 0,376 \text{ MJ}}{0,0222 \text{ kg}} = 398,60 \frac{\text{MJ}}{\text{kg de catalizador}}$$

Un valor alto de este indicador de sostenibilidad indica alto consumo energético por unidad de producto, por lo que el proceso es menos eficiente.

Consumo de agua (Water Consumption)

El consumo de agua se define como el volumen de agua dulce consumido por cada kilogramo de producto útil generado (m^3 / kg producto), Ecuación 73.

$$\text{Consumo de agua} = \frac{\text{Volumen total de agua consumido}}{\text{Masa de producto final útil}} \quad [\text{Ec.73}]$$

El volumen de agua utilizado en esta planta piloto incluye el agua para preparar la disolución de ácido fórmico 1 M para la desmineralización, el agua de lavado para el filtro de prensa, el agua de la suspensión y el agua subcrítica que entran a la PHUn, y el agua necesaria para preparar las mezclas del soporte y precursor para la síntesis del catalizador.

Por tanto:

$$\text{Consumo de agua} = \frac{16 L + 36 L + 5,7 L + 20,96 L + 4,61 L}{0,0222 kg} = 3750,9 \frac{L}{kg \text{ de catalizador}} = 3,75 \frac{m^3}{kg \text{ de catalizador}}$$

Este indicador permite evaluar la eficiencia hídrica del sistema y sugiere posibles estrategias de reutilización o recirculación para futuras optimizaciones.

Emisiones de gases de efecto invernadero (GEI)

Las emisiones de gases de efecto invernadero se expresan como los kilogramos de dióxido de carbono equivalente emitidos por cada kilogramo de producto útil generado ($kg CO_2 eq / kg$ producto), como se observa en la Ecuación 74.

$$\text{Emisiones GEI} = \frac{\text{Emisiones totales de } CO_2 eq}{\text{Masa de producto final útil}} \quad [\text{Ec.74}]$$

Las emisiones totales de CO_2 equivalente se estiman a partir del consumo de energía eléctrica y del uso de reactivos químicos, aplicando factores de emisión disponibles en la literatura y bases de datos reconocidas como IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía) y Ecoinvent.

Se han seleccionado unos valores conservadores de estos factores dentro de rangos publicados en literatura científica reciente, recogidos en la Tabla 31, para asegurar una estimación realista del impacto ambiental del proceso.

Tabla 34. Factores típicos en España para las emisiones de efecto invernadero

Energía	0,22 $kg CO_2 eq/kWh$
Ácido fórmico	1,2 $kg CO_2 eq/kg$
Precursor metálico de rutenio	18 $kg CO_2 eq/kg$

En el proceso se consumen al día 9,4 kWh de energía y se usan 736,29 gramos de ácido fórmico y 18,73 gramos de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por tanto, las emisiones totales serán:

$$\begin{aligned}
 & \text{Total emisiones} = \\
 & 9,4 \text{ kWh} \cdot 0,22 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kWh}} + 0,73629 \text{ kg} \cdot 1,2 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kg}} + 0,01873 \text{ kg} \cdot 18 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kg}} \\
 & = 3,29 \text{ kg CO}_2 \text{ eq}
 \end{aligned}$$

De modo que las emisiones de gases de efecto invernadero de la instalación son:

$$\text{Emisiones GEI} = \frac{3,29 \text{ kg CO}_2 \text{ eq}}{0,0222 \text{ kg}} = 148,2 \frac{\text{kg CO}_2 \text{ eq}}{\text{kg de catalizador}}$$

Siendo el consumo eléctrico la principal contribución.

CAPÍTULO 7. IMPACTO AMBIENTAL

Esta instalación piloto para la producción de catalizadores heterogéneos Ru/quitina, además del producto final, también genera una serie de efluentes líquidos y subproductos orgánicos que deben ser valorizados para reducir el impacto ambiental, mejorar la eficiencia global del proceso transformando residuos en productos secundarios útiles y fomentar una estrategia de economía circular.

El catalizador obtenido presenta una carga metálica del 5 % en peso de rutenio sobre un soporte derivado de quitina extraída de cáscaras de *Litopenaeus vannamei*. Dado el valor añadido del metal y del soporte, se considera un producto de alto valor tecnológico, sin implicaciones como residuo, y con uso directo en procesos catalíticos heterogéneos.

Durante la etapa de desproteínización, se extraen las fracciones solubles de proteínas presentes en las cáscaras, generando un efluente líquido rico en péptidos y aminoácidos, recuperado tras centrifugación.

Este extracto puede utilizarse como ingrediente funcional en la formulación de fertilizantes líquidos o bioestimulantes agrícolas, dado su contenido nitrogenado, o como medio de cultivo microbiano en biotecnología o compostaje líquido. En caso de no ser valorizado, se recomienda su digestión aerobia o anaerobia previa a vertido, para reducir la carga orgánica (DQO y N total), evitando su impacto en medios acuáticos.

Por otro lado, el otro subproducto que sale de la planta piloto es el líquido filtrado proveniente de la desmineralización con ácido fórmico 1 M, donde se solubilizan sales minerales de la cáscara, principalmente como formiato de calcio ($\text{Ca}(\text{HCOO})_2$).

El formiato de calcio puede recuperarse mediante cristalización por enfriamiento o evaporación controlada, por lo que puede valorizarse como materia prima para fabricar productos químicos finos, como aditivo en alimentación animal (regulador de pH y conservante) o agente descongelante con superficies de hormigón. En caso de no recuperarse, se recomienda su neutralización con base, control de pH y gestión como efluente no peligroso en plantas de tratamiento autorizadas.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El trabajo experimental realizado en el laboratorio ha permitido concluir que es posible la síntesis de catalizadores metálicos soportados sobre quitina a partir de cáscaras de *Litopenaeus Vannamei*. La masa de catalizador obtenido se maximiza desmineralizando las cáscaras antes de desproteínezalas, obteniendo así rendimientos del 98 %.

En el diseño de la planta piloto para la síntesis de catalizadores se propone, en primer lugar, llevar a cabo un pretratamiento de las cáscaras para obtener polvo de cáscara seco. Esta cáscara se introduce en un tanque agitado junto con la disolución de ácido fórmico 1M para desmineralizarla por cargas y se filtra en un filtro de placas y marcos para separar la fase sólida de la fase líquida. El sólido desmineralizado entra a la instalación de agua subcrítica y la suspensión resultante se centrifuga, eliminando las proteínas disueltas en el líquido centrifugado. El sólido resultante de este proceso es el soporte utilizado para la fabricación del catalizador, que se mezcla con el precursor de rutenio en un reactor encamisado con calentamiento para llevar a cabo la evaporación del agua y obtener así el catalizador, que se seca posteriormente en una estufa.

Se han determinado las dimensiones y condiciones de diseño del tanque agitado (R-101) donde se produce la desmineralización de las cáscaras. Las dimensiones calculadas para el tanque de agitación son: 18,53 cm de diámetro y 37,06 cm de altura. La altura del líquido en el tanque son 6,53 cm, el agitador requiere 17,65 cm de diámetro con una posición de 2,82 cm con respecto al fondo y una velocidad de agitación de 32,4 rpm. Comercialmente no existe un reactor de esas dimensiones exactas, por ello, se selecciona el reactor de vidrio encamisado LGR-5L de la marca Laboao, cuyas dimensiones son muy similares.

A partir de los balances de materia realizados se concluye que se necesitan 1 kilogramo de cáscara seca/día y 20,96 litros/día de disolución de ácido fórmico (1M) para que durante un cuatrimestre en el que se realizan 25 ciclos, se obtengan 22,2 gramos de catalizador/día, que es el producto de interés de esta planta piloto. Como subproducto se obtienen 145,21/día g del extracto proteico tras la centrifugación y 909,54 g formiato/día.

También se requiere energía para el funcionamiento de determinados equipos, concretamente, el tanque de desmineralización (R-101) requiere 0,213 kWh, la PHun (R-105) necesita 4,96 kWh de energía térmica y 0,13 kWh de potencia eléctrica, el tanque de impregnación de rutenio (R-107), 2,92 kWh, el molino de cuchillas (Z-100) una energía eléctrica de 0,25 kWh y, la estufa de secado (T-100) 0,376 kWh de energía térmica.

Como trabajo futuro, la investigación podría continuar sustituyendo el ácido fórmico empleado en la desmineralización por ácido láctico, ya que se formaría lactato de calcio, una sal con mayor valor económico que el formiato de calcio. Además, sería interesante diseñar una línea de cristalización continua para la recuperación de formiato de calcio, lo que permitirá valorizar un subproducto con interés comercial.

También, se podría incorporar metales nobles o de transición (Pd, Ni, Cu) sobre la quitina o su carbonización, para producir otros catalizadores soportados necesarios para diferentes reacciones (hidrogenación, oxidación, acoplamiento C-C) y ampliar así su rango de aplicaciones.

CAPÍTULO 9. BIBLIOGRAFÍA

Acuicultura de España. (s.f.). Inicio. Acuicultura de España. Retrieved June 10, 2025, from <https://acuiculturadeespana.es/>

Adventurer™ Pro Analytical Electronic Balance, AV64C | OHAUS. (n.d.). Retrieved June 13, 2025, from <https://kr.ohaus.com/en-us/products/balances-scales/analytical-balances/adventurer-pro-analytical/electronic-balance-av64>

ASFiltración. (n.d.). Retrieved Jun 30, 2025, from <https://www.asfiltracion.com/>.

Agitacion. (n.d.). Retrieved Jul 01, 2025, from <https://www.slideshare.net/guest6d731e/agitacion-1735401>

AquaHoy. (2022). Proyecto multiplicará la producción anual de camarón vannamei en España. <https://aquahoy.com/proyecto-multiplicara-produccion-anual-camaron-vannamei-espana/>

Aranaz, I., Harris, R., & Heras, A. (2010). Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, 2(4), 1879–1903. <https://doi.org/10.3390/polym2041879>

ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC), section VIII, Div. 1. (1930)

Asmild, M., Hukom, V., Nielsen, R., & Nielsen, M. (2023). *Is economies of scale driving the development in shrimp farming from Penaeus monodon to Litopenaeus vannamei? The case of Indonesia?* *Aquaculture*, 579, 740178. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2023.740178>

´Bermejo, R., & ´Moreno, A. (2014). *Análisis instrumental*. Síntesis, S.A.

Bioaquafloc. (s.f.). ¿Qué es el langostino o camarón vannamei? Bioaquafloc. Retrieved June 10, 2025, from <https://www.bioaquafloc.com/que-es-el-langostino-o-camaron-vannamei/>

Briggs, M., Crespi, V., & New, M. (2009). *Penaeus vannamei*. In *Cultured Aquatic Species Fact Sheets*. FAO. https://www.fao.org/fishery/docs/DOCUMENT/aquaculture/CulturedSpecies/file/es/es_whitelegshrimp.htm

Cahú, T. B., Santos, S. D., Mendes, A., Córdula, C. R., Chavante, S. F., Carvalho, L. B., Nader, H. B., & Bezerra, R. S. (2012). Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. *Process Biochemistry*, 47(4), 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.12.012>

Cao, Y., Liu, Y., Xue, H., & Zhang, Z. (2019). Biowaste-derived bimetallic Ru–MoO_x catalyst for the direct hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 12858–12867. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01765>

Chowdhury, Z. Z., et al. (2019). Preparation and characterization of nanoporous activated carbon derived from prawn shell for adsorption of methylene blue. *Materials*, 12(3), 345. <https://doi.org/10.3390/ma12030345>

Corteel, M., Dantas-Lima, J. J., Wille, M., Alday-Sanz, V., Pensaert, M. B., Sorgeloos, P., & Nauwynck, H. J. (2012). Moulting cycle of laboratory-raised *Penaeus* (*Litopenaeus*) *vannamei* and *P. monodon*. *Aquaculture International*, 20(1), 13–18. <https://doi.org/10.1007/s10499-011-9437-9>

David Giraldo Pedraza, J. (2015). *PROPIEDADES, OBTENCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DEL QUITOSANO*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3350.9287>

El-araby, A., El Ghadraoui, L., & Errachidi, F. (2022). Physicochemical Properties and Functional Characteristics of Ecologically Extracted Shrimp Chitosans with Different Organic Acids during Demineralization Step. *Molecules*, 27(23). <https://doi.org/10.3390/molecules27238285>

El Knidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2018). Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 120, pp. 1181–1189). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>

EL Knidri, H., Dahmani, J., Addaou, A., Laajeb, A., & Lahsini, A. (2019). Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production: Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weight. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 1092–1102. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.079>

FAO. (2024). *The State of World Fisheries and Aquaculture 2024 – Blue transformation in action*. FAO. <https://www.fao.org/3/cc8495en/cc8495en.pdf>

Filtros Anoaia. (n.d.). Retrieved June 13, 2025, from <https://fanoia.com/catalogos>

Fogler, H. S. (2016). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas* (5.ª ed.). Pearson Educación.

Förderkurven DEPA-Druckluft-Membranpumpen Curves DEPA Air Operated Diaphragm pumps. (n.d.). Retrieved Jun 30, 2025.

Geankoplis, C. J. (2003). *Transport processes and separation process principles* (4th ed.). Prentice Hall.

Hamidinasab, M., Salehi, N., Mostafavi, M. A., Bodaghifard, M. A., Foroumadi, A., Akbari, T., & Khoobi, M. (2025). Carbohydrates-based (nano)catalysts in multicomponent reactions: Advances, limitations and prospects. *Journal of Molecular Structure*, 1341, 142531. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142531>

Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2011). *Fundamentals of heat and mass transfer* (7th ed.). John Wiley & Sons.

Jiang, C., & Yang, G. (2022). Reaction kinetics study of catalytic hydrogenation of furfural in liquid phase. *Open Access Library Journal*, 9, Article e8608. <https://doi.org/10.4236/oalib.1108608>

Kumar, A., Yadav, S., & Dutta, P. (2021). Functionalized chitin and chitosan as sustainable catalyst supports: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 531–548.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.002>

Laboratorios | Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. (n.d.).

Retrieved June 17, 2025, from <https://igtma.uva.es/investigacion/laboratorios/>

Laboratorios y equipamiento - PressTech. (n.d.). Retrieved June 17, 2025, from

<https://presstech.uva.es/laboratorios-y-equipamiento/>

Liu, W., Wang, F., Wu, X., & Wu, Z. (2025). Ultrafine NiCo alloy nanoparticles supported on biomass chitin-derived 3D porous carbon substrates as bifunctional catalysts for the ORR and OER. *New Journal of Chemistry*, 49(14), 5981–5988. <https://doi.org/10.1039/d5nj00176e>

Liu, J., Zhang, Q., & Wang, Y. (2020). Ru-based catalysts supported on carbon materials for biomass conversion. *Catalysis Today*, 355, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.027>

Lv, J., Lv, X., Ma, M., Oh, D. H., Jiang, Z., & Fu, X. (2023). Chitin and chitin-based biomaterials: A review of advances in processing and food applications. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 299). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120142>

Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., & Aiello, C. (2011). Quitina y Quitosano polímeros amigables . Una revisión de sus aplicaciones Chitin and Chitosan friendly polymer . A review of their applications. *Revista Tcnocientífica URU*, August 2016, 53–58.

Martínez-Porchas, M., & Martínez-Córdova, L. R. (2012). World shrimp farming: A review. *Aquaculture Research*, 43(7), 1085–1094. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2109.2011.03020.x>

Moran, S. (2019). An Applied Guide to Process and Plant Design. In *An Applied Guide to Process and Plant Design*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01972-9>

Neila Nieto Cid (2024). Demineralization of Crustacean Shells (Final degree Project)

Nour, S. A., Emam, M. T. H., El-Sayed, G. M., & Sakr, E. A. E. (2024). Utilizing chitoooligosaccharides from shrimp waste biodegradation via recombinant chitinase A: a promising approach for emulsifying hydrocarbon and bioremediation. *Microbial Cell Factories*, 23(1). <https://doi.org/10.1186/s12934-024-02388-z>

Percot, A., Viton, C., & Domard, A. (2003). Characterization of shrimp shell deproteinization. *Biomacromolecules*, 4(5), 1380–1385. <https://doi.org/10.1021/bm034115h>

Pérez-Mendoza, M., Aguilar-Méndez, M., & Rangel-Vázquez, N. (2020). Chitin-based materials for catalytic applications: A review. *Catalysis Today*, 341, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.008>

Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. (n.d.). Retrieved July 08, 2025, from <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Rafiq, M. K., et al. (2023). Coconut shell and husk biochar: A review on their physicochemical characteristics and potential applications. *Scientific Reports*, 13, 4562. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9925910/>

Reactor de microondas: Monowave :: Anton-Paar.com. (n.d.). Retrieved June 16, 2025, from <https://www.anton-paar.com/es-es/productos/detalles/sintesis-asistida-por-microondas-monowave-400200/>

Sistemas de Purificación de Agua. Diseño y Fabricación - Wasserlab. (n.d.). Retrieved June 16, 2025, from <https://www.wasserlab.com//el-agua-pura/estandares-para-la-calidad-del-agua-6>

Vacuum pumps and services for general industries, research & development - Edwards Vacuum. (n.d.) Retrieved June 13, 2025, from <https://www.edwardsvacuum.com/es-es/vacuum-pumps>

Walker, J. M. (Ed.). (2002). *The Protein Protocols Handbook* (2nd ed.). Humana Press.

Wang, Y., & Wang, L. (2018). Preparation and performance of Ru/C catalysts in hydrogenolysis of lignin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 237, 968–976. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.001>

Wei, H., et al. (2023). Functionalized biochars as supports for ruthenium-based catalysts: Application in biomass conversion. *Nanomaterials*, 13(1), 110. <https://doi.org/10.3390/nano13010110>

Zhao, H., et al. (2018). Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production. *Catalysts*, 8(12), 659. <https://doi.org/10.3390/catal8120659>

Zhao, J., et al. (2023). Mesoporous activated biochar from crab shell waste for environmental remediation. *Foods*, 12(5), 1124. <https://www.mdpi.com/2304-8158/12/5/1042>

Zhao, Y., Chen, H., & Li, X. (2019). Biomass-derived carbon-supported Ru catalysts for hydrogenation reactions. *Green Chemistry*, 21(4), 825–838. <https://doi.org/10.1039/C8GC03260E>

CAPÍTULO 9.

ANEXOS

ANEXO 1. SELECCIÓN DE MATERIALES

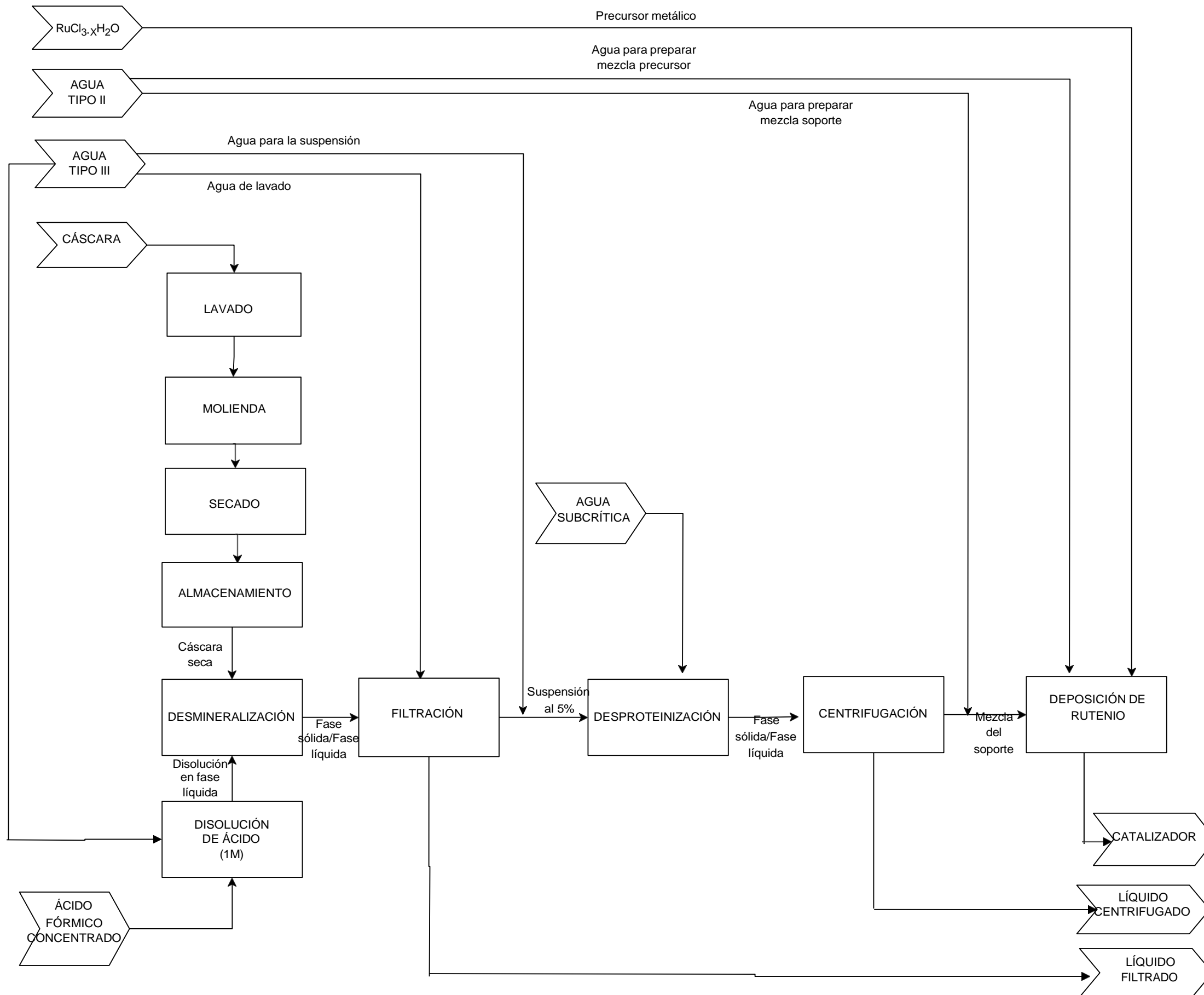
	Relative price	Temperature rating	Pressure rating	Water resistance	Organic solvent resistance	Acid resistance	Alkali resistance	Abrasion resistance	Chloride resistance	UV resistance	Hardness	Toughness	
<i>Metals</i>													
Cast iron	L	H	M/H	M	H	L	L/M	H	L	VH	H	M/H	
Carbon steels	L	H	H	L	H	L	L	M/H	L	VH	H	H	
Stainless steels	M	H	VH	H	H	L	L/M ^b	VH	L/M ^b	VH	H	VH	
Bronzes	M	M/H	H	L	H	L	M	M	M	VH	M	M	
Brasses	M	H	H	H	H	L	VL	M	M	VH	M	M	
Hastelloy	VH	VH	VH	VH	H	H	M	H	H	VH	H	H	
Tantalum	VH	VH	M/H	VH	H	VH	M	H	H	VH	H	VH	
Inconel	VH	VH	VVH	VH	H	M/H ^b	H	H	M/H ^b	VH	H	H	
Aluminum	M/H	M/H	M/H	H	H	L	L	M	L	VH	H	H	
Titanium	H	H	M/H	H	H	M	L	H	VH	VH	H	H	
Precious metals	VVH	H	L/M	H	H	M/H	VH	L/M	VH	VH	L/M	L/M	
<i>Plastics</i>													
PVC	L L L L	VL/L ^b	VL VVL	M/H ^b L	H H H H H	M ^b M L L	H H H H H	H H H H H	M M	H H H H H	VL M H H	M M L L	H H M H
ABS	M M H	VL		VL	M/H H	L/M H	M	H L	L/M L	H H	H H H	M M	H H H
PP		L		L/M L/M					H H H				
PE		L/M M/H		M M									
PS													
Polybenzimidazole													
<i>Fluoropolymers</i>													
PTFE	H VH	M M	VL	H H	H H	H H	H H	M M	H H	H H	M/H M/H	M	
PVDF			L/M									M/H	
<i>Other</i>													
Ceramics	M	VVH	VVH	H	H	L/M	L	VH	H	VH	VH	L	
Graphite	H	H	L/M	H	H	H	L/M	L	H	H	L	L	
Glasses	M	M	L/M	H	VH	H	M	H	H	H	VH	L	
Rubber	L	L	L/M	H	L/M	L	H	H	H	H	L	H	
Composites	H	L	H	H	M/H	L/M	H	M	H	M	M	H	

L , Low; M , Medium; H , High; V , Very. ^aCorrosive water by Langelier index (LSI). ^bVaries by grade.

Acetaldehyde	C	C	C	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	N	N	A	A	N	A	A	C	A	C	A	N	A	B	C	C	B	A	N	A	A	A	A	A																		
Acetic acid, 20%	C	C	C	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N	N	A	B	B	A	N	C	C	A	C	N	N	N	A	A	C	A	B	C	N	N	C	A	A	A	A														
Acetic acid, 80%	A	C	A	C	B	A	A	A	N	N	C	A	A	A	A	C	A	A	C	A	C	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	N	A	C	N	N	N	A	A	A	C	N	N	A	A	A	A									
Acetic acid, glacial	C	N	C	N	C	C	A	A	C	N	A	C	A	B	C	A	A	A	C	N	C	C	N	N	C	A	C	A	A	C	N	A	A	N	N	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A									
Acetone	N	N	N	N	A	C	A	A	C	N	A	A	C	A	A	A	N	N	C	A	C	C	A	A	A	A	N	A	A	A	N	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A									
Aluminum chloride	N	N	N	C	A	A	C	A	N	C	A	C	A	A	A	A	A	C	C	C	A	C	C	A	A	C	A	A	A	N	A	A	N	N	A	B	A	A	A	A	A	N	N	A	A	A	A	A									
Aluminum sulfate	B	B	N	N	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	N	C	N	A	B	C	N	N	B	A	N	N	C	A	A	N	A	N	A	N	N	A	A	A	A	A	A	A									
Ammonia, 10%	N	N	A	A	A	A	A	A	A	N	A	C	A	C	N	A	A	N	N	N	N	N	A	N	A	C	B	C	N	B	N	A	A	B	A	N	N	A	N	C	N	A	A	A	A	A	A	A									
Ammonium chloride	N	A	A	A	N	A	C	N	B	B	B	A	A	A	C	A	A	A	A	N	N	C	A	N	B	C	A	C	N	N	N	A	B	B	B	N	N	N	N	A	A	A	A	A	A	A	A	A									
Ammonium nitrate	A	C	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N	N	A	A	B	A	C	A	A	N	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A								
Ammonium phosphate	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	N	A	N	N	N	A	A	N	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A								
Ammonium sulfate	A	N			A	A	A	A	C	A	C	A	N	B	A	A	A	A	A	A	C	N	A	A	B	A	N	N	A	A	N	N	A	C	N	C	B	B	N	N	A	A	A	A	A	A	A	A									
Amyl acetate	C			A	A	A	A	C	A	B	A	B	A	A	N		C	N																																							
Amyl alcohol				A	A					N	A	A																																													
Amyl chloride				N	A						A	A																																													
Aniline											A	A																																													
Aqua regia																																																									
Arsenic acid																																																									
Barium chloride																																																									
Barium sulfate																																																									
Beer																																																									
Benzaldehyde																																																									
Benzene																																																									
Benzoic acid																																																									
Borax																																																									
Boric acid																																																									
Bromine water																																																									

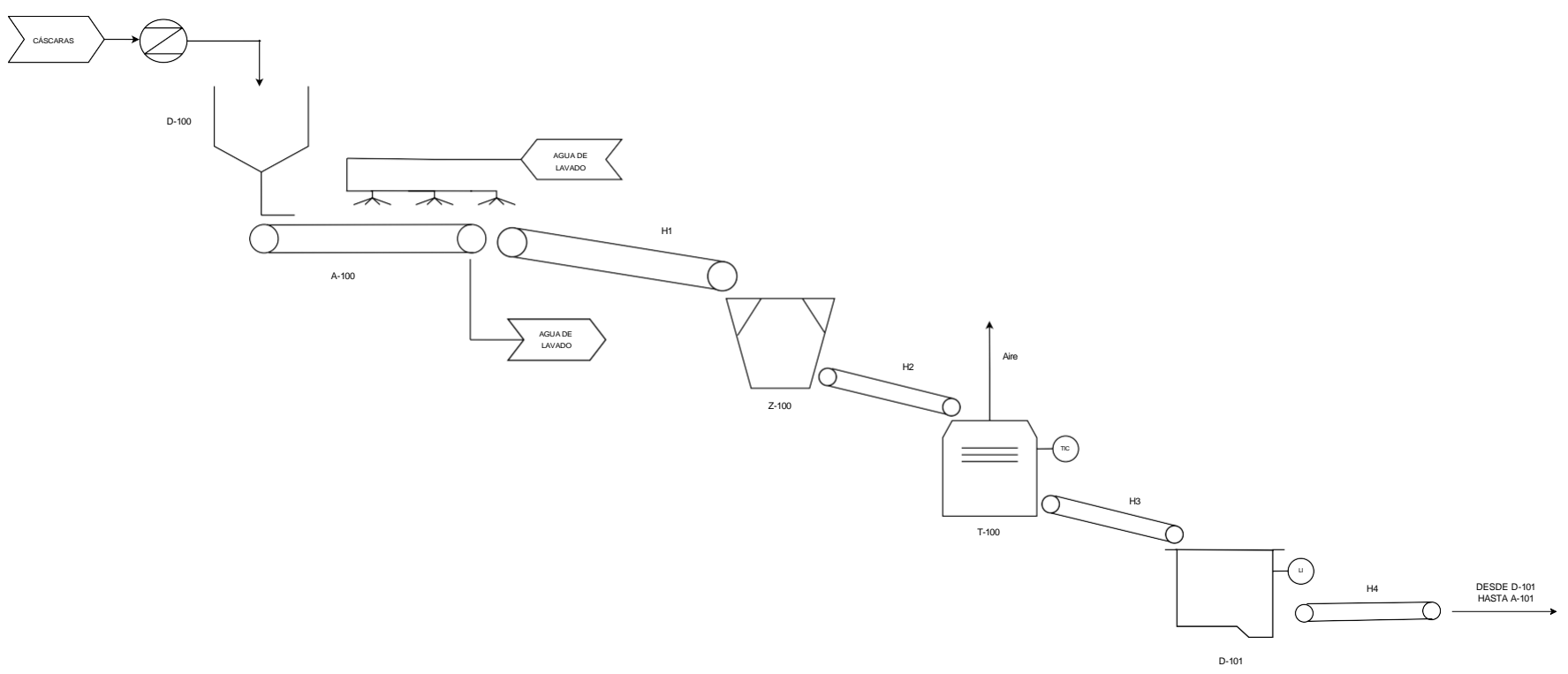
Butyl acetate	Butyric acid	A B	A A	C A	A A	A A	C C	C A	A B	A A	A A	A A	B B	C C	A A	B C	N N	N A	N A	A A	A A	N	N N	N A	N C	N N	A A	A A	A	
Calcium bisulfate	Calcium chloride	N	A A	C A	A A	N	C C	C A	C A	N A	A	A	A	A C	N A	A A	A A	N C	A N	A N	N	A A	A A	A A	A A	C A	A A	A A	A	
Calcium hypochlorite	Furfural	A A	A A	A A	A A	A A	A A	A A	N A	A A	A A	A A	A A	A A	N N	A A	C A	N C	N A	A C	N N	N	A A	N A	N A	B A	A C	A A	A A	
Gasoline	Glycerine	N N	N	N N	A C	N C	N N	N N	A C	N A	A A	N C	N N	N N	B N	C A	A A	N N	A	A A	A	A	A A	A A	A A	C C	A A	B B	A	
Heptane	Hexane	N	N N	N	C	C	N	N	C	A	A	C	N	N N	A N	A	A	N	A	N	A	A A	A	A	A	A	A C	A	B	A
Hydrobromic acid, 20%	Hydrochloric acid, 0%—25%	N N	N N	A B	A A	A A	A B	A B	N N	A N	A N	N N	N N	C C	A	A A	A A	A A	A A	N N	A	A	A A	A A	A B	C C	A A	B N	A	
Hydrochloric acid, 25%—37%	Hydrocyanic acid	N N	N N	B B	A A	A A	B B	B B	N A	N N	N N	N N	N N	C C	N	A A	C A	A A	N C	C	N	A	A A	A A	B C	N	A A	N N	A	
Hydrochloric acid, 37%—40%	Hydrofluoric acid, 10%	N N	N A	A A	A A	N A	C C	A A	A N	C A	A A	C N	C A	C		A	A N	N A	N	N	B C	B	A B	A B		A A	A A	A		
Hydrofluoric acid, 30%	Hydrofluoric acid, 60%	A A	A C	A A	A A		A A	A A	A A	A A	A A	A A	A	C		A A	A A	A C	A A	N						A A	A A	A A	A	
Hydrogen peroxide, 30%	Hydrogen peroxide, 50%																													A
Hydrogen peroxide, 90%	Hydrogen sulfide, aqueous																													A
Iodine in alcohol	Kerosene																													A
Lactic acid	Lead acetate																													A
Magnesium chloride	Magnesium nitrate																													A
Magnesium sulfate	Maleic acid																													A
Methanol	Methyl chloride																													A

ANEXO 2. DIAGRAMA DE BLOQUES



TÍTULO:
 PLANTA PILOTO PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES A PARTIR DE CÁSCARAS DE CRUSTACEOS
 DESCRIPCIÓN:
 DIAGRAMA DE BLOQUES
 DIBUJADO POR: SARA PRIETO
 REVISADO POR: ESTHER ALONSO
 FECHA: 15/07/2025

ANEXO 3. DIAGRAMA DE FLUJO



D-100 Deposito de cascavas T=20°C	A-100 Lavado	Z-100 Molero	T-100 Secadero T=100°C	D-101 Deposito de cascavas seca (T=20°C)	A-101 Baterias	H Cinta transportadora
A-102 Baterias	A-103 Baterias	R-100 Deposito almacenamiento placa con arena T=20°C	D-102 Deposito almacenamiento districion agua tuerco	R-101 Reactor en cascada con agitacion T=20°C	P-100 Bomba centrifugica	D-103 Deposito agua T=20°C
E-100 Heater	D-104 Deposito almacenamiento soda desmineralizada	R-102 Tanque agitado T=20°C	P-102 Bomba peristaltica	F-100 Filtro de placas y marcos	D-105 Deposito agua de lavado T=20°C	P-103 Bomba peristaltica
D-106 Deposito almacenamiento soda brava	A-105 Baterias	D-107 Deposito agua T=20°C	A-106 Baterias	R-103 Tanque agitado T=20°C	P-104 Bomba dosificadora	
D-108 Deposito agua T=20°C	A-107 Baterias	P-105 Bomba centrifuga	R-104 Tanque de agua subcritica T=20°C	P-106 Bomba dosificadora	E-101 Heater	R-105 Tanque despolimerizacion placa T=20°C
E-102 Cooler	P-107 Bomba peristaltica	S-100 Centrifuga	D-109 Deposito almacenamiento soda desmineralizada	A-108 Baterias	A-109 Baterias	R-106 Tanque agitado T=20°C
P-108 Bomba peristaltica	A-110 Baterias	R-107 Reactor en cascada con agitacion para impregnacion de vacuo	D-110 Deposito agua T=20°C	D-111 Deposito almacenamiento catalizador humedo	T-101 Escala T=100°C	
V1 Valvula de corte	V2 Valvula de regulacion	V3 Valvula antiretorno	V4 Valvula globo			

