

MONITORIZAR LA DEGRADACIÓN DE FLUIDOS TÉRMICOS SOLARES

LAS PLANTAS TERMOSOLARES FUNCIONAN A ALTAS TEMPERATURAS DURANTE LARGOS PERIODOS Y LOS FLUIDOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR SE DEGRADAN CON EL TIEMPO POR CRAQUEO TÉRMICO, POR OXIDACIÓN O POR AMBOS. ES IMPORTANTE QUE ESTOS PROCESOS SE MONITOREN DE FORMA RUTINARIA PARA ASEGURAR QUE LA PLANTA CONTINÚA OPERANDO DE FORMA SEGURA Y EFICIENTE. PARA EVALUAR EL ESTADO DE CRAQUEO TÉRMICO Y EL DE OXIDACIÓN SE PUEDEN UTILIZAR ANÁLISIS DE LABORATORIO, Y EN ESTE ARTÍCULO SE DISCUTE UN MODELO PARA ESTABLECERLOS.

Hay informes que indican que el mercado mundial de fluidos de transferencia de calor, conocidos como fluido térmicos, aumentará su valor desde los 1.684 M\$ en 2011 hasta 2.557 M\$ en 2017. Esta demanda depende de Europa, que supone un tercio de la demanda global de fluidos térmicos, y será impulsada por el crecimiento en la región Asia-Pacífico.

Existe una gran variedad de fluidos térmicos, con una amplia variedad de usos, incluyendo la producción de energía, por ejemplo en plantas termosolares. El fluido solar más usado es una mezcla eutéctica de bifenilo y óxido de difenilo (p.e. Therminol VP-1, Globaltherm Omnitech y Dowtherm A). Los dos modos más comunes de degradación térmica son el craqueo térmico y el estrés oxidativo. El craqueo térmico consiste en la ruptura de las moléculas grandes de hidrocarburos en moléculas más pequeñas, la oxidación es la ganancia de oxígeno. A alta temperatura, un fluido térmico se degrada, ya sea a través de craqueo térmico, de oxidación o de ambos. Durante el craqueo térmico se acumula carbono y comienza a disminuir la temperatura del punto de inflamación. Durante la oxidación se acumula carbono y el índice de acidez total, un indicador del estado oxidativo, comenzará a aumentar.

El estado de un fluido térmico solar se monitoriza mediante la toma rutinaria de muestras y su análisis químico en un laboratorio. Esto se emplea para determinar la presencia de:

- Hidrocarburos de cadena larga, indicado por el porcentaje de carbono en la muestra de fluido.
- Hidrocarburos de cadena corta, indicado por la temperatura del punto de inflamación. El riesgo potencial de inflamabilidad de un fluido térmico solar en una planta termosolar puede deducirse de la temperatura del punto de inflamación, específicamente el punto de inflamación en copa cerrada, que se debe mantener por encima de los 100 °C.
- El estado oxidativo de un fluido térmico solar está indicado por el índice de acidez total del fluido y aumenta cuando éste se oxida.

La toma de muestras rutinaria y el análisis químico son, por tanto, importantes para determinar la condición de un fluido térmico solar y para seguir su tendencia a lo largo del tiempo. Esto se puede utilizar para asegurar que se siguen de cerca los cambios en la condición del fluido y que las acciones se definen en base a la condición actual y proyectada en un punto de tiempo futuro.

Modelización del estado de craqueo térmico y del estado oxidativo de un fluido térmico solar

Monitorizar los hidrocarburos de cadena pesada, los de cade-

MONITORING THE DEGRADATION OF HEAT TRANSFER FLUIDS

SOLAR THERMAL PLANTS RUN AT HIGH TEMPERATURES FOR EXTENDED PERIODS AND OVER TIME HEAT TRANSFER FLUIDS WILL DEGRADE THROUGH THERMAL CRACKING OR OXIDATION OR BOTH. IT IS IMPORTANT THAT THESE PROCESSES ARE ROUTINELY MONITORED TO ENSURE A PLANT CONTINUES TO OPERATE SAFELY AND EFFICIENTLY. LABORATORY ANALYSIS CAN BE USED TO ASSESS BOTH THE STATE OF THERMAL CRACKING AND OXIDATION. A MODEL FOR ASSESSING THESE IS DISCUSSED IN THIS ARTICLE.

Reports indicate that the global heat transfer fluid (HTF) market will increase in value from \$1,684 million in 2011 to \$2,557 million in 2017. This demand is dependent on Europe which was reported to account for one-third of the global HTF demand and be driven by growth in the Asia-Pacific region.

There are a wide variety of HTFs with a wide range of uses including the production of energy, for example, in concentrated solar power (CSP) plants. The most commonly used solar HTF is the eutectic mixture of biphenyl and diphenyl oxide (e.g., Therminol VP-1, Globaltherm Omnitech and Dowtherm A). The two most common types of thermal degradation are thermal cracking and oxidative stress. Thermal cracking comprises the breaking-up of larger hydrocarbon molecules into smaller molecules; oxidation is the gaining of oxygen. At high temperature, a HTF will degrade through thermal cracking or oxidation or both. During thermal cracking, carbon will accumulate and the flash point temperature will start to decline. During oxidation, carbon accumulates and the total acid number (TAN), an indicator of oxidative state, will start to increase.

The condition of a solar HTF is monitored by taking routine samples and sent to the laboratory for chemical analysis. This is used to define the presence of:

- Heavy-chain hydrocarbons, indicated by the percentage of carbon in a HTF sample.
- Light-chain hydrocarbons, indicated by the flash point temperature. The potential flammability hazard of a solar HTF in a CSP plant can be inferred from the flash point temperature, specifically the closed flash point temperature, which needs to be maintained above 100°C.
- The oxidative state of the HTF is indicated by the TAN of the fluid and increases as it oxidises.

Routine sampling and chemical analysis is therefore important in assessing the current condition of a solar HTF and following this trend over time. This can then be used to

ensure that changes in fluid condition are closely monitored and actions are defined based on both the current condition and the projected condition at a future point in time.

Modelling the state of thermal cracking and oxidative state of a solar HTF

Monitoring heavy-chain hydrocarbons, light-chain hydrocarbons and the TAN



na ligera y el índice de acidez total, es por tanto fundamental para todas las plantas que utilizan fluidos térmicos. Esto se puede lograr estudiando la tendencia de los valores a lo largo del tiempo. Sin embargo, pueden ser útiles gráficos adicionales de carbono frente a la temperatura del punto de inflamación en copa cerrada (craqueo térmico) y de carbono frente al índice de acidez total (oxidación), en la definición de cambios subyacentes, y esto puede ser muy útil en la evaluación del impacto de intervenciones orientadas a mejorar la condición del fluido térmico. Esto se demuestra en la Figura 1, donde se ilustran gráficos de craqueo térmico (izquierda) y de oxidación (derecha). Este gráfico muestra que el carbono es común a ambos procesos. En el eje x se muestran las graduaciones de carbono y se representan los siguientes ratios de condición: inferior a 0,05, satisfactorio; entre 0,05 y 0,5, precaución; entre 0,5 y 0,75, acción; y por encima del 1 del porcentaje en peso, grave. La Figura 1 izquierda muestra que a medida que aumenta el carbono, disminuye la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación. Esquemáticamente esta tendencia es lineal. Las desviaciones respecto de la línea de 45° representan la acumulación de carbono en exceso (por ejemplo, en la esquina superior derecha) o excesivos hidrocarburos de cadena ligera (esquina inferior izquierda).

En la parte derecha de la Figura 1 se presenta el mismo gráfico. De nuevo, las desviaciones respecto de la línea de 45° reflejan cambios en el carbono (parte inferior derecha) y oxidación (parte superior izquierda). Es necesario gestionar estos cambios y las intervenciones que se pueden realizar se discuten en detalle más abajo.

Datos mundiales reales de estados de craqueo térmico y oxidativo de un fluido térmico de base mineral

La Figura 2 presenta datos mundiales reales de dos fluidos térmicos típicos de base mineral y muestra el craqueo térmico y la oxidación. Estas gráficas se obtuvieron mediante la búsqueda de resultados de pruebas para Globaltherm® M (n=981) y BP Transcal N (n = 686). A continuación, se organizaron los datos en función del contenido de carbono y los valores medios de la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación y del índice de acidez total. Los datos reales muestran que en ambos casos la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación se mantuvo estable (~ 160 °C), mientras que aumentó el carbono. En el caso de la oxidación, hubo aumentos simultáneos en carbono e índice de acidez total, como se ha descrito más arriba.

El principal proceso que afecta la degradación térmica de un fluido solar es la oxidación, ya que el craqueo térmico es relativamente constante para ambos fluidos. Por supuesto, en la vida real se pueden utilizar estas gráficas para mirar resultados de las pruebas individuales también.

La Figura 1, zona derecha, muestra una relación lineal entre el carbono y el índice de acidez total. Esto resalta más aún el valor de tomar datos para cada resultado de la pruebas, ya que esto permite detectar los cambios graduales y elaborar un plan para asegurar que se toman las medidas cuando sea necesario.

is therefore critical to every plant that uses HTFs. This can be achieved by trending values over time. However, plots of carbon against closed flash point temperature (thermal cracking) and carbon against TAN (oxidation) may be helpful in defining the underlying changes and this could be very useful in assessing the impact of interventions that aim to improve the condition of a HTF. This is demonstrated in Figure 1 where plots of thermal cracking (left) and oxidation (right) are illustrated. This schematic shows that carbon is common to both processes. The x-axis shows graduations of carbon and represents the following condition ratings: <0.05, satisfactory; ≥0.05 to <0.05, caution; ≥0.5 to <0.75, action; and, ≥1.0 percentage weight, serious. The left side of Figure 1 indicates that as carbon increases, the closed flash point temperature decreases. For schematic purposes, trend is depicted as being linear. Deviations from the 45° line represent the build-up of excessive carbon (e.g., in the top right corner) or excessive light-chain hydrocarbons or 'light-ends' (bottom left corner).

The same plot is presented on the right side of Figure 1. Again, deviations from the 45° line reflect excessive changes in carbon (bottom right) and oxidation (top left). These changes need to be managed and the interventions available are discussed in further detail below.

Real world data on the state of thermal cracking and oxidation of a mineral-based HTF

Figure 2 offers real world data for two typical mineral-based thermal fluids and shows thermal cracking and oxidation. These plots were obtained by searching test results for Globaltherm® M (n=981) and BP Transcal N (n=686). Data was then organised by carbon content and the mean values for the closed flash temperature and TAN as already described above. Real world data shows that in both cases the closed flash point remained stable (~160°C) whilst carbon increased. In the case of oxidation, there were concurrent increases in carbon and TAN. The primary process affecting thermal degradation of the HTF is oxidation, as thermal cracking is relatively constant for both fluids. Of course, in real life these plots can be used to look at individual test results as well.

The right of Figure 1 shows a linear relationship between carbon and TAN. This further highlights the value of plotting data for each test result as it enables gradual changes to be detected and a plan developed to ensure that action is taken when required.

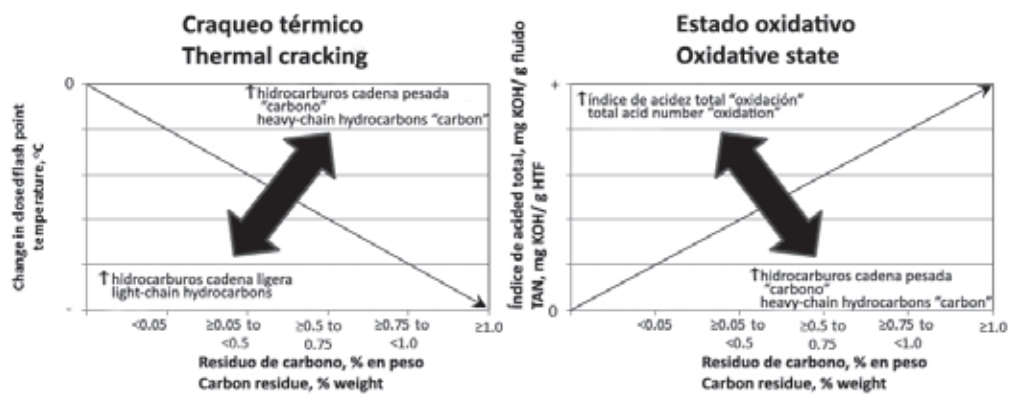


Figura 1. Gráficas hipotéticas de carbono frente a la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación (izquierda, craqueo térmico) y el índice de acidez total (TAN; derecha, estado oxidativo). Nota: 'o' representa el valor inicial para un fluido térmico virgen; '-' y '+' representan disminuir y aumentar respectivamente. | Figure 1. Hypothetical plots of carbon against closed flash point temperature (left, thermal cracking) and total acid number (TAN; right, oxidative state). Note: 'o' represents the starting value for a virgin HTF; '-' and '+' represent a decrease and an increase respectively.

Intervenciones específicas para abordar cambios no deseados en hidrocarburos de cadena pesada y ligera y en el estado oxidativo

Usando el ejemplo de la Figura 2, el cliente necesita seleccionar una intervención efectiva en coste para gestionar el carbono y el índice de acidez total. Las intervenciones comúnmente usadas incluyen la dilución del fluido térmico o sustitución completa. En realidad, esta última opción se debe evitar ya que puede ser una opción costosa y, normalmente, un último recurso. Otra opción es elegir un fluido térmico que pueda utilizarse a temperaturas de funcionamiento más altas y diseñado para ser más resistente a la degradación térmica. El mismo enfoque se puede utilizar para la oxidación, utilizando un fluido sintético, tal como Globaltherm® Syntec, que es más resistente a la oxidación. Otras opciones en la gestión del índice de acidez total son la adición de paquetes de antioxidantes/repelentes al sistema de fluido térmico, para reducir la oxidación del mismo o asegurar que hay una capa de nitrógeno en el tanque de cabecera, para evitar que el fluido térmico entre en contacto con el aire.

La filtración es una opción para la gestión de los residuos de carbono y el índice de acidez total y orientada a la eliminación de partículas de carbono del fluido térmico mientras está en circulación. Los filtros tienen tamaños de poro variables y se pueden combinar con pruebas de limpieza ISO para controlar el desgaste y las partículas contaminantes en el fluido térmico.

Por último, la gestión de la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación se puede lograr mediante el uso de técnicas intermitentes, como la ventilación por lotes o la instalación fija de kits de eliminación de hidrocarburos de cadena ligera. Se ha demostrado que esto último estabiliza la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación durante muchos años.

Conclusiones

Los cambios en el craqueo térmico y el estado oxidativo de un fluido térmico se pueden monitorizar usando muestro rutinario y análisis químico. Los parámetros clave incluyen la medición de los residuos de carbono y de los hidrocarburos de cadena pesada y ligera. Estos parámetros pueden registrarse en el tiempo para evaluar los cambios en curso o compararse unos con otros para evaluar el craqueo térmico (residuos de carbono frente a la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación) y la oxidación térmica (residuos de carbono frente al índice de acidez total). Este enfoque se puede utilizar con todos los tipos de fluido y permite determinar su resistencia al craqueo térmico y a la oxidación. El valor de este enfoque es que permite al cliente orientar las intervenciones específicas para restaurar los valores a niveles satisfactorios. La gestión efectiva del fluido térmico solar es extremadamente importante para mantener la seguridad y productividad de la planta termosolar, pero también para garantizar que el fluido térmico solar se mantiene viable durante el mayor tiempo posible.



Christopher Wright
Global Group of Companies

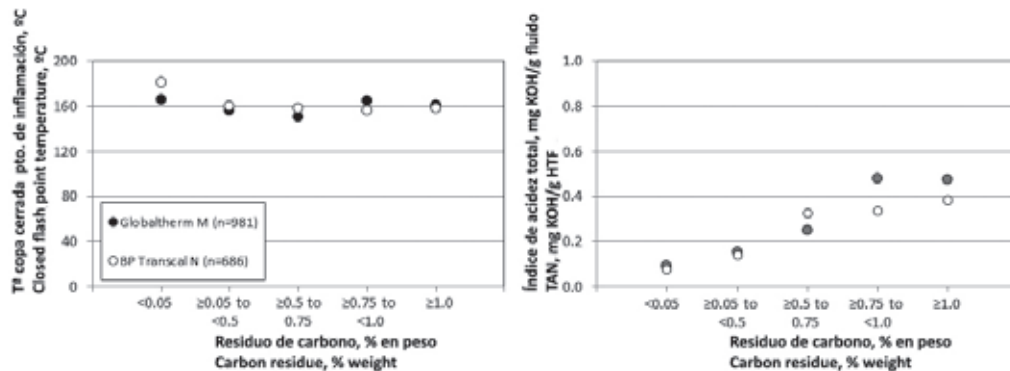


Figura 2. Gráficas de carbono frente a la temperatura en copa cerrada del punto de inflamación (izquierda, craqueo térmico) y el índice de acidez total (derecha, estado oxidativo) para dos fluido térmicos de base mineral - Globaltherm M® y BP Transcal N. Los valores se presentan como medias y representan valores absolutos. | Figure 2. Plots of carbon against closed flash point temperature (left, thermal cracking) and total acid number (TAN; right, oxidative state) for two mineral-based heat transfer fluids – Globaltherm M® and BP Transcal N. Values are presented as means and represent absolute values.

Targeted interventions to address unwanted changes in heavy- and light-chain hydrocarbons and oxidative state

Using the example in Figure 2, the client needs to select a cost-effective intervention to manage carbon and TAN. Commonly-used interventions include dilution of the HTF or its complete replacement. In reality the latter option should be avoided as this can be expensive and is usually the option of last resort. Another possibility is to choose a HTF that can be used at higher operating temperatures and is designed to be more resistant to thermal degradation. The same approach can be used for oxidation and choosing a synthetic HTF, such as Globaltherm® Syntec, which is more resistant to oxidation. Other options in the management of TAN are the addition of anti-oxidant packs / repellents to the HTF system to reduce its oxidation or ensuring that there is a nitrogen blanket in the header tank to stop the HTF coming into contact with air.

Filtration is an option for the management of carbon residue and TAN and is designed to remove carbon particles from the HTF while in circulation. Filters have variable pore sizes and can be combined with ISO cleanliness tests to monitor wear and contamination particles in the HTF.

Lastly, the management of the closed flash point temperature can be achieved through the use of intermittent techniques such as batch venting or a permanently installed light-ends removal kit. The latter has been shown to stabilise the closed flash point temperature for many years.

Conclusions

Changes in thermal cracking and the oxidative state of a HTF can be monitored using routine sampling and chemical analysis. Key parameters include the measurement of carbon residue, light- and heavy-chain hydrocarbons. These parameters can be plotted over time to assess ongoing changes or compared to each other to assess thermal cracking (carbon residue versus closed flash point temperature) and oxidation (carbon residue versus TAN). This approach can be used with all types of fluid, to assess their resistance to thermal cracking and oxidation. The value of this approach is that it enables the client to target specific interventions and to restore values to satisfactory levels. The effective management of a solar HTF is extremely important in maintaining a safe and productive CSP plant, but also for ensuring the solar HTF remains viable for as long as possible.