



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS REACTIVOS CON BIOMASAS Y BIODIESEL EMPLEANDO THERMOCOMBUSTION

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autora: Andrea Ros Martínez

Director: Joaquín Zueco Jordán

Cartagena, 27 de mayo de 2021



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**



INDICE

1	INTRODUCCIÓN	10
2	OBJETIVOS	10
3	MARCO TEÓRICO	11
3.1	Descripción del proceso de combustión	11
3.2	Análisis de las principales variables del proceso	12
3.3	Propiedades del combustible	16
3.4	Primer y Segundo Principio de la Termodinámica	20
3.4.1	Primer Principio de la Termodinámica	20
3.4.2	Segundo Principio de la Termodinámica	22
3.5	Comportamiento de las cenizas	24
3.5.1	Factores Slagging y Fouling	25
3.5.2	Fusibilidad de las cenizas	27
4	BIOMASA	29
4.1	Introducción	29
4.2	Definición	30
4.3	Proceso de gasificación	30
4.4	Descripción del problema bajo EES	31
4.4.1	Introducción y descripción del software EES	31
4.4.2	Ecuaciones generales	31
4.5	Casos analizados con Thermo Combustion y EES	40
4.5.1	Resultados del primer caso	41
4.5.2	Resultados del caso segundo	48



4.6	Gráficas bajo EES	51
4.6.1	Concentración de gases en función del coeficiente de exceso de aire	51
4.6.2	Temperatura de salida de los gases de combustión en función del coeficiente de exceso de aire.....	52
4.6.3	Entropía generada en función del coeficiente de exceso de aire.....	53
4.6.4	Eficiencia de la combustión en función del calor la reacción	54
4.6.5	Poder calorífico en función de la viscosidad cinemática	55
4.6.6	Poder Calorífico en función de la humedad.....	56
4.6.7	Densidad de vapor de agua en función de la temperatura	57
4.6.8	Presión de vapor en función de la temperatura	58
4.6.9	Factor Fouling y Factor Slagging.....	59
4.7	Comparativa termodinámica de la biomasa frente al carbón	60
5	BIODIESEL	62
5.1	Introducción	62
5.2	Definición	62
5.3	Obtención del biodiesel	62
5.4	Tipos de biodiésel	65
5.5	Propiedades	65
5.5.1	Número de cetano.....	65
5.5.2	Viscosidad cinemática (40°C).....	66
5.5.3	Densidad.....	66



5.5.4	Índice de acidez	66
5.5.5	Índice de yodo.....	66
5.5.6	Punto de enturbiamiento, punto de fluidez y punto de obturación del filtro frío.....	66
5.5.7	Punto de inflamación.....	67
5.5.8	Estabilidad a la oxidación.....	67
5.5.9	Mono-/Di-/Triglicéridos	67
5.5.10	Poder calorífico	67
5.6	Normativa	68
5.7	Metodología	69
5.7.1	Ácidos grasos	69
5.7.2	Ésteres de ácidos grasos.....	71
5.8	Correlaciones.....	72
5.9	Materias primas	74
5.10	Ventajas y desventajas de los biocombustibles.....	75
5.11	Software Thermo Combustion	75
5.12	Resultados y discusión.....	77
5.12.1	Composición típica de los biodiésel empleados	77
5.12.2	Evaluación teórica de propiedades	78
5.13	Gráficas	90
5.13.1	Gráficas generales biodiésel	90
6	CONCLUSIONES	93



ANEXOS	94
Anexo I. Ficheros biomasa.....	94
Anexo II. Ficheros biodiésel.....	103
BIBLIOGRAFIA	



INDICE FIGURAS

ILUSTRACIÓN 1: PROCESO DE COMBUSTIÓN	11
ILUSTRACIÓN 2: ANALIZADOR ORSAT	13
ILUSTRACIÓN 3: RELACIÓN ENTRE LAS BASES RELATIVAS A LOS COMPONENTES FUNDAMENTALES DEL CARBÓN ...	15
ILUSTRACIÓN 4: PODER CALORÍFICO INFERIOR	16
ILUSTRACIÓN 5: PODER CALORÍFICO SUPERIOR	17
ILUSTRACIÓN 6: TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA	19
ILUSTRACIÓN 7: PROCESO EXOTÉRMICO	21
ILUSTRACIÓN 8: PROCESO ENDOTÉRMICO	21
ILUSTRACIÓN 9: PERFILES ESPECÍFICOS DE COMO FUNDE Y SE DEFORMA LA CENIZA CON LA TEMPERATURA	27
ILUSTRACIÓN 10: SUMINISTRO MUNDIAL DE ENERGÍA PRIMARIA A PARTIR DE BIOMASA	30
ILUSTRACIÓN 11: CONCENTRACIÓN DE GASES EN FUNCIÓN DEL EXCESO DE AIRE	51
ILUSTRACIÓN 12: TEMPERATURA DE SALIDA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN EN FUNCIÓN DEL EXCESO DE AIRE ...	52
ILUSTRACIÓN 13: ENTROPÍA GENERADA EN FUNCIÓN DEL EXCESO DE AIRE	53
ILUSTRACIÓN 14: EFICIENCIA DE LA COMBUSTIÓN EN FUNCIÓN DEL CALOR DE LA REACCIÓN	54
ILUSTRACIÓN 15: PODER CALORÍFICO EN FUNCIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA	55
ILUSTRACIÓN 16: PODER CALORÍFICO EN FUNCIÓN DE LA HUMEDAD.....	56
ILUSTRACIÓN 17: DENSIDAD DE VAPOR DE AGUA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	57
ILUSTRACIÓN 18: PRESIÓN DE VAPOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	58
ILUSTRACIÓN 19: FACTOR FOULING EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE Na_2O	59
ILUSTRACIÓN 20: FACTOR SLAGGING EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE AZUFRE	59
ILUSTRACIÓN 21: PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN GENERAL	64
ILUSTRACIÓN 22: ESTRUCTURA DE UN ÁCIDO GRASO	69
ILUSTRACIÓN 23: ENTORNO DE TRABAJO THERMO COMBUSTION, DATOS DE PARTIDA	76
ILUSTRACIÓN 24: COMPOSICIÓN TÍPICA DE A) PALMA, B) SOJA, C) COLZA, D) JATROPHA.....	77
ILUSTRACIÓN 25: MASA MOLECULAR PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	79



ILUSTRACIÓN 26: NÚMERO DE CETANO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	80
ILUSTRACIÓN 27: VISCOSIDAD CINEMÁTICA PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	81
ILUSTRACIÓN 28: PUNTO DE FLUIDEZ PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	82
ILUSTRACIÓN 29: PUNTO DE ENTURBIAMIENTO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	83
ILUSTRACIÓN 30: PUNTO DE OBSTRUCCIÓN DEL FILTRO FRÍO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	84
ILUSTRACIÓN 31: PUNTO DE INFLAMACIÓN PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	85
ILUSTRACIÓN 32: ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	86
ILUSTRACIÓN 33: PODER CALORÍFICO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	87
ILUSTRACIÓN 34: CALOR DE REACCIÓN PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	88
ILUSTRACIÓN 35: ENTROPÍA GENERADA PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL.....	89
ILUSTRACIÓN 42: ESTADO ACTUAL DEL CONSUMO DEL BIODIÉSEL	90
ILUSTRACIÓN 43: EMISIONES DEL DIÉSEL CONVENCIONAL FRENTE AL BIODIÉSEL.....	91
ILUSTRACIÓN 44: IMPACTO DE LA PANDEMIA EN LA PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL.....	92



INDICE TABLAS

TABLA 1: CORRELACIONES PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	18
TABLA 2: CORRELACIONES CAPACIDAD CALORÍFICO	18
TABLA 3: FACTORES SLAGGING Y FOULING	26
TABLA 4: ANÁLISIS ÚLTIMO Y PRÓXIMO DE VARIOS CARBONES	60
TABLA 5: ANÁLISIS ÚLTIMO Y PRÓXIMO DE VARIAS BIOMASAS.....	60
TABLA 6: NORMATIVA EN-14214	68
TABLA 7: NORMATIVA ASTM D6751-09.....	69
TABLA 8: ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS.....	70
TABLA 9: ÁCIDOS GRASOS SATURADOS	71
TABLA 10: FORMACIÓN DE METIL-ÉSTERES A PARTIR DE SUS ÁCIDOS GRASOS.....	71
TABLA 11: CARACTERÍSTICAS DEL BIODIESEL DEPENDIENDO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE CADA METIL-ÉSTER	72
TABLA 12: CORRELACIONES NÚMERO DE CETANO.....	72
TABLA 13: CORRELACIONES VISCOSIDAD CINEMÁTICA	72
TABLA 14: CORRELACIONES PUNTO DE FLUIDEZ	73
TABLA 15: CORRELACIONES PUNTO DE ENTURBIAMIENTO	73
TABLA 16: CORRELACIONES PUNTO DE OBTURACIÓN DEL FILTRO FRÍO	73
TABLA 17: CORRELACIONES PUNTO DE INFLAMACIÓN	73
TABLA 18: COMPOSICIÓN TÍPICA EN ÁCIDOS GRASOS DE ALGUNOS LÍPIDOS.....	74
TABLA 19: COMPOSICIÓN EN C, H, O	78
TABLA 20: MASA MOLECULAR PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL EMPLEADO.....	79
TABLA 21: NÚMERO DE CETANO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL EMPLEADO	80
TABLA 22: VISCOSIDAD CINEMÁTICA PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL EMPLEADO.....	81
TABLA 23: PUNTO DE FLUIDEZ PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	82
TABLA 24: PUNTO DE ENTURBIAMIENTO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL.....	83



**Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando
*Thermo Combustion***

Universidad Politécnica de Cartagena

TABLA 25: PUNTO DE OBSTRUCCIÓN DEL FILTRO FRÍO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	84
TABLA 26: PUNTO DE INFLAMACIÓN PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL.....	85
TABLA 27: ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL.....	86
TABLA 28: PODER CALORÍFICO PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL EMPLEADO	87
TABLA 29: CALOR PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL EMPLEADO	88
TABLA 30: ENTROPÍA GENERADA PARA CADA TIPO DE BIODIÉSEL	89



1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad vivimos en una sociedad agrupada cada vez más en entornos urbanos y colectivos, abandonando las zonas rurales y centrada en la fácil comunicación y acceso. Las redes de transporte y las zonas residenciales, en conjunto con el desarrollo industrial tienen un papel crucial en esta transformación y ligado a ellas encontramos un factor común que pese a estar en un segundo plano tiene un papel crucial, como es el caso de los combustibles fósiles.

Para poder aprovechar la energía contenida en los combustibles, en el siglo XVIII Antoine Lavoisier consiguió acotar la naturaleza química del proceso, y eliminó todo el escepticismo que existía en aquella época en torno al desarrollo de esta tecnología.

Con el paso de los años se han ido refinando los procesos en búsqueda de una mayor eficiencia energética y un mayor aprovechamiento de una materia prima de la cual no se ha planteado su escasez hasta el siglo XXI. A día de hoy la demanda y producción crece anualmente al igual que lo hace la concienciación de un tipo de energía más limpia y en esencia, renovable.

2 OBJETIVOS

En el presente documento se ha empleado un software privado para el estudio y análisis de los procesos de combustión a nivel industrial, *Thermo Combustion*. En el estudio realizado se parametriza y se calculan las diversas variables que forman parte de los procesos de combustión en estado estacionario con aplicación a la ingeniería industrial.

Cada uno de estos parámetros es objetivo de un análisis independiente basado en ecuaciones y correlaciones experimentales que serán simuladas con ayuda de otro software de cálculo, llamado EES (*Engineering Equations Solver*).

El objetivo de este proyecto es el contraste entre las prestaciones de diferentes biomásas y biodiésel como reactivos empleados en procesos de combustión. Se plantearán por tanto conclusiones, ventajas e inconvenientes de los diferentes combustibles desde un enfoque técnico, coherente y eficaz.



3 MARCO TEÓRICO

3.1 Descripción del proceso de combustión

Cuando se da lugar una reacción química, los enlaces de los reactivos se rompen para formar otras agrupaciones que darán lugar a los productos. En consecuencia, la combustión es el proceso que hace referencia a las reacciones de oxidación que se producen de manera rápida. Esta reacción ocurre entre el combustible y un comburente (sustancia que se quema y sustancia que produce la combustión). Si la reacción se lleva a cabo en presencia de aire, se considerarán para este fin el 21% de oxígeno, el 78% de nitrógeno, el 0,9% de argón y el 0,1% de otros gases. Las proporciones correspondientes al argón y los otros gases se consideran, habitualmente, añadidas al nitrógeno, por lo que se consideran como válidas las proporciones de nitrógeno (79%) y oxígeno (21%), ambos en base molar. Como resultado, se producen productos de combustión, que liberan energía (energía química almacenada en el combustible) en forma de calor.

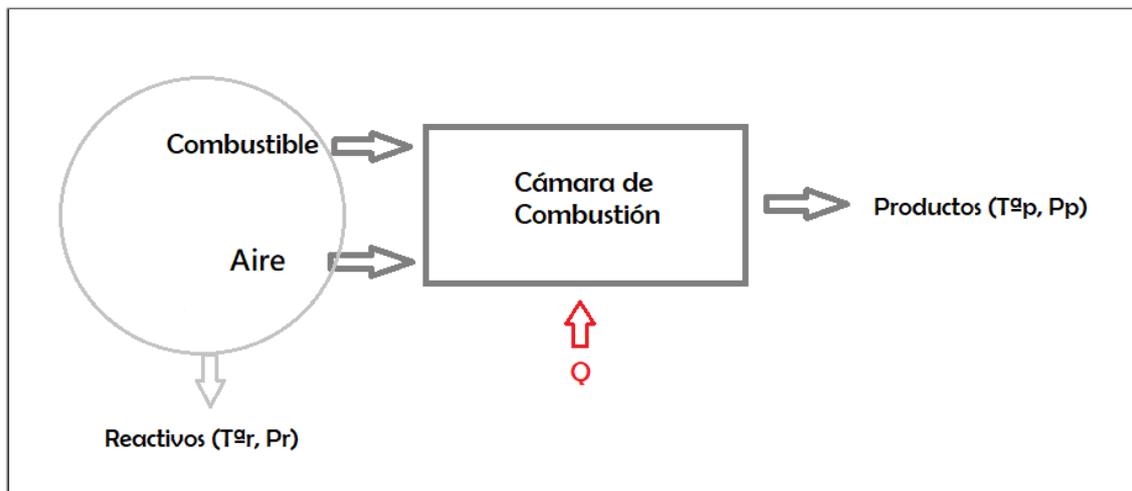


Ilustración 1: Proceso de combustión



3.2 Análisis de las principales variables del proceso

Una vez ha sido seleccionado el tipo de sistema con el que se desea trabajar en *Thermo Combustion*, se han introducido los datos de partida:

- Temperatura y presión del combustible
- T^a y presión del aire
- T^a y presión de los productos
- Humedad relativa del aire
- T^a de bulbo húmedo
- Exceso de aire

Con respecto al exceso de aire, en un modelo de combustión ideal, se observa que la cantidad de oxígeno suministrado es suficiente para que el combustible se queme por completo ($\lambda = 1$). Sin embargo, en la práctica, para una combustión completa, la cantidad mínima de oxígeno no será suficiente, esto se debe a la mezcla incompleta existente de combustible y oxígeno. Es por ello que se deberá proporcionar una mayor cantidad de oxígeno y por tanto más aire ($\lambda > 1$) de combustión de lo que es estequiométricamente necesario.

El rendimiento máximo de la combustión se obtiene siempre que exista un exceso de aire, por esta razón, un exceso de aire alto incrementa la cantidad de energía, si, por el contrario, la cantidad de exceso de aire fuera muy pequeña, los residuos inquemados de los gases de combustión producirían un aumento del impacto medioambiental nocivo, y disminuiría el rendimiento de utilización del combustible. En los gases de combustión, el calor que se pierde, es una de las principales pérdidas de energía, es por ello que, ésta podrá ser minimizada reduciendo el exceso de aire suministrado.

Con los datos de entrada mencionados anteriormente, y con el porcentaje en peso de los elementos químicos que forman al combustible (carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre) indicado en el "*Análisis Último*", se ha comenzado obteniendo la composición molar de los productos de la combustión (en base húmeda y seca). El análisis de los productos de la combustión puede realizarse mediante el aparato Orsat. El aparato Orsat es utilizado para el análisis exhaustivo de los productos de combustión. Este proceso tiene como fin, conseguir una muestra de los productos de combustión, así como la determinación del porcentaje (en volumen) de cada gas componente.

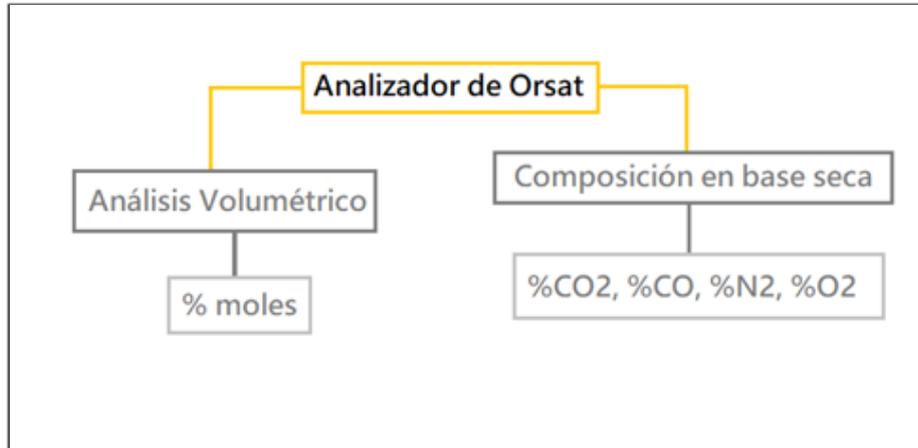


Ilustración 2: Analizador Orsat

La técnica denominada ‘Análisis Último’, se utiliza para la obtención del porcentaje en peso de los elementos químicos que forman al combustible, es decir, cuantifica los contenidos elementales, generalmente en base seca y sin cenizas. Este análisis se hace imprescindible para el cálculo de los balances de materia y energía de la combustión, así como para la realización de una aproximación del poder calorífico del combustible.

A continuación, se llevará a cabo una breve explicación acerca de los elementos químicos que componen el análisis último:

- Carbono e hidrógeno (C y H): Permite obtener la cantidad de H_2O y CO_2 , que se va a formar como resultado de la combustión.

Existe una diferencia entre las fracciones del carbono y el hidrogeno, siendo el carbono procedente tanto de la fracción orgánica e inorgánica del combustible, a diferencia del hidrógeno, el cual está presente solo en la fracción orgánica en forma de humedad.

- Azufre (S): El contenido que se encuentre de azufre será responsable de la formación de óxidos (SO_2, SO_3). Dichos óxidos generan problemas de operación, los cuales son ocasionados por la corrosión y el ensuciamiento. Además, tienen una cierta repercusión para la atmósfera, debido a que son muy contaminantes.

A partir de una presión determinada, se obtiene el punto de rocío. Cuando la temperatura es inferior al punto de rocío, el trióxido de azufre se junta con el vapor de agua de los gases de combustión, provocando la generación de ácido sulfúrico, siendo éste un problema, ya que provoca efectos graves de corrosión.

- Nitrógeno (N): El nitrógeno elemental que forma parte del combustible influye en la generación de óxidos de nitrógeno (NO_2, NO_3, N_2O), los cuales serán emitidos a la atmosfera por las instalaciones de combustión. A su vez, se encuentra el nitrógeno que no reacciona. Éste absorbe calor, produciendo una disminución en la cantidad de energía que se encuentra disponible por unidad de masa del combustible.



- Oxígeno (O): El oxígeno disminuye la potencia calorífica del combustible, a la vez que contribuye a las necesidades del aire durante el proceso de combustión. Este parámetro ayuda a conocer la clasificación del rango del carbón, además de ser una medida del grado de oxidación.

En cuanto a la relación másica de cada componente en el Análisis Último, existirá una diferencia a la hora de optar entre C, H_2 , O_2 , N_2 , S, Cl, humedad y cenizas y C, H, N, O, S, Cl, humedad y cenizas. Dicha diferencia reside en que, en la primera opción contamos con biomoléculas, es decir, tendremos dos átomos de hidrógeno por cada molécula de hidrógeno. Lo mismo pasaría con el nitrógeno y el oxígeno. Es por ello que al agrupar los átomos se producirá un aumento del porcentaje molar. Además, será necesario elegir la base de combustión de combustible (1kg, 100kg y 1000kg). Dicha elección va a repercutir en el valor de la energía, pues cuanto mayor sea la cantidad de masa de combustible que se quema mayor será el valor de la energía.

Adjunto al “Análisis Último”, se encuentra el “Análisis Próximo”, el cual abarca determinar en la muestra el contenido de cenizas (ASH), humedad, material volátil (VM) y carbono fijo (CF).

El análisis próximo de un carbón proporciona información sobre el calentamiento que este posee cuando se calienta, así como la parte del carbón que permanece como carbono fijo y la parte restante del carbón que se escapa en forma de gas y vapores de alquitrán, estos son llamados; materias volátiles.

Los resultados obtenidos a partir del análisis inmediato se pueden emplear para:

1. Obtención de la clasificación del rango del carbón.
2. Obtener la base para su posible compra y venta.
3. Estima la presencia de un posible beneficio.

A partir del contenido de materias volátiles y de carbono fijo, es posible determinar la presencia de humedad y cenizas (materia mineral).

Cuando existen altos valores de humedad, se produce una disminución en el rendimiento de la combustión, mientras que la relación de materia volátil / carbono fijo están relacionadas con la reactividad de combustible.



El carbón contiene cantidades variables de humedad suelta y materiales no combustibles o materia mineral (cenizas), que son de poca o ninguna utilidad. Es por ello, que la base de un análisis ayuda a especificar las condiciones bajo las cuales se prueba el carbón. El análisis químico del carbón se realiza mediante muestras secadas al aire, y el porcentaje de contenido de carbón obtenido se da en el material base. Sin embargo, los resultados se pueden expresar utilizando diferentes estándares de medición.

La siguiente ilustración refleja la relación entre las bases explicadas con los diferentes componentes del carbón.

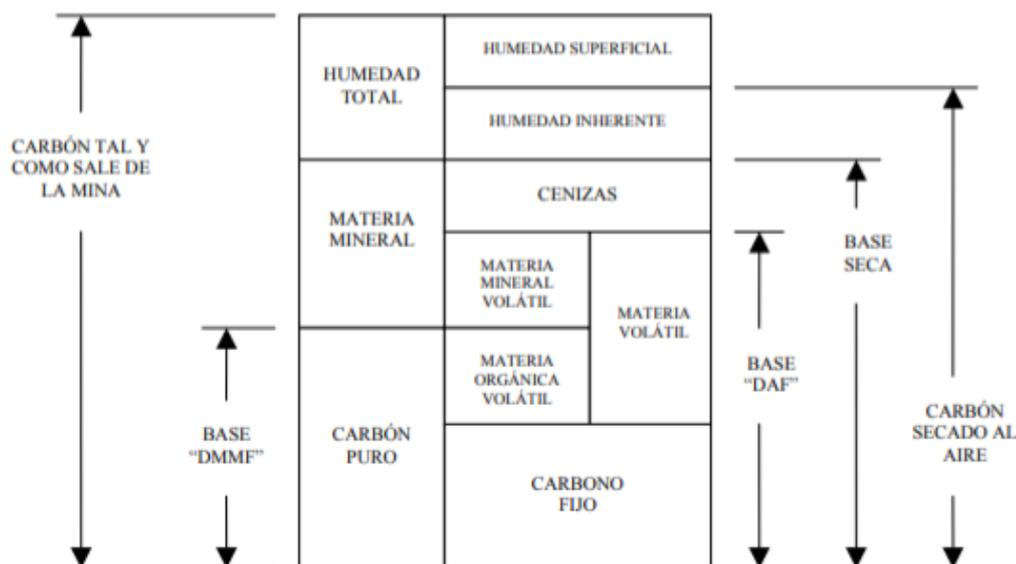


Ilustración 3: Relación entre las bases relativas a los componentes fundamentales del carbón

- Base seca (*dry basis*). La muestra se expresa en base seca y, una vez eliminada la humedad, el resultado se expresa como porcentaje de carbono. Depende de las condiciones atmosféricas existentes.
- Base seca libre de cenizas (*dry ash-free basis*; o "*daf basis*"). El carbón se supone libre de cenizas y humedad.
- Base seca libre de materia mineral (*dry mineral matter-free basis*). La muestra en base seca libre de materia mineral hace referencia a la aparición del carbón libre de humedad y de materia mineral. De esta manera, los resultados obtenidos forman parte de aquellos componentes orgánicos del carbón.
- Base húmeda libre de cenizas (*moist ash-free basis*). Asume el carbón libre de cenizas y que mantiene la humedad.
- Base húmeda libre de materia mineral (*moist mineral matter-free basis*). Considera los resultados del carbón en el que se conserva la humedad pero es libre de materia mineral.



La base que hace referencia a la cantidad de constituyentes del carbón una vez se obtiene de laboratorio, se denomina “*as-received basis*”. Dicha base se utiliza para todos aquellos cálculos que hagan referencia a la combustión en los carbones.

3.3 Propiedades del combustible

Una característica esencial en el proceso de combustión es la cantidad de calor que se libera durante la oxidación del combustible, por ello, para la obtención de la energía producida se realizan análisis mediante correlaciones experimentales del poder calorífico del combustible, el cual se define como el calor liberado en la combustión por unidad de masa en condiciones normalizadas. Éste se divide a su vez en poder calorífico superior (*HHV*) y poder calorífico inferior (*LHV*).

El *HHV* hace mención a la cantidad de calor liberado por la combustión completa de una muestra a volumen constante en presencia de una atmósfera de oxígeno y condiciones estándar ($101,3\text{ kPa}$, 25°C). A diferencia del poder calorífico inferior, el calor latente de vaporización se tiene en cuenta en el *HHV*. De tal manera se asume que el agua se encuentra en estado líquido una vez finalizada la combustión. En el poder calorífico inferior el aporte de calor por la condensación del vapor de agua no se tiene en cuenta.

Cuanta más altas sean las fracciones de humedad e hidrógeno en el combustible, más grande será la diferencia existente entre el *HHV* y *LHV*.

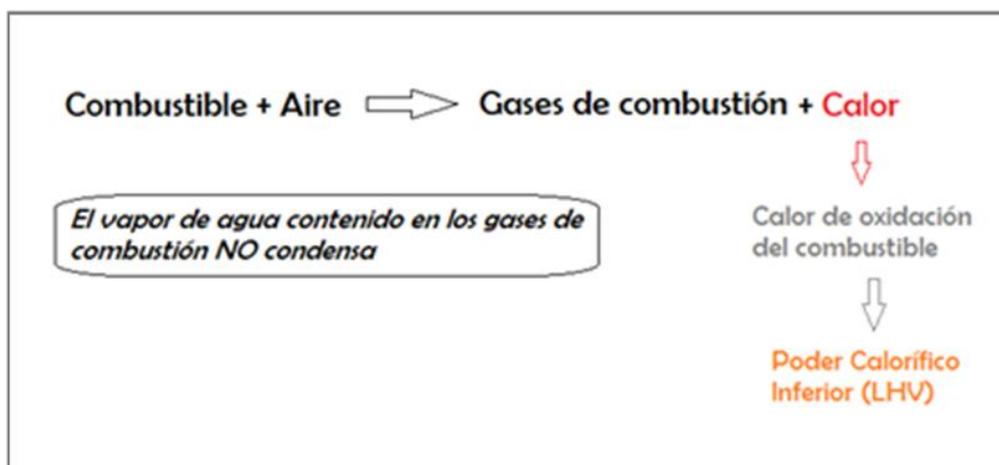


Ilustración 4: Poder Calorífico Inferior

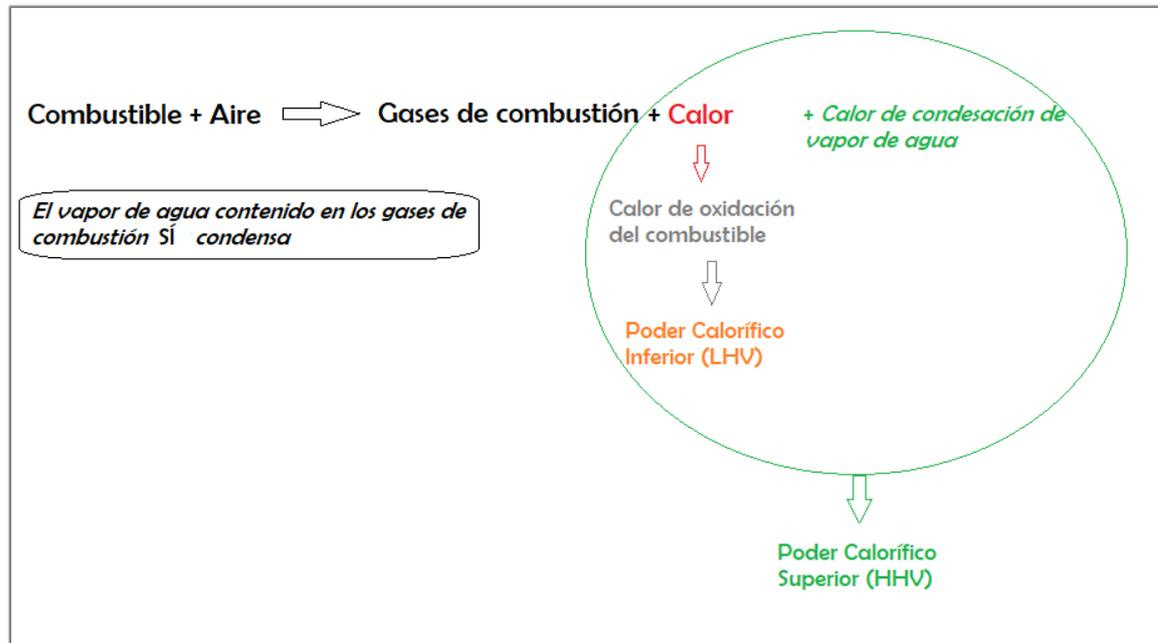


Ilustración 5: Poder Calorífico Superior

Podemos concluir que, en los usos industriales, el poder calorífico inferior es de mayor interés, ya que los gases de combustión están a una temperatura mayor que la temperatura de condensación del vapor de agua. Como se ha comentado anteriormente, el poder calorífico representa el calor liberado por unidad de masa en condiciones normalizadas, por lo que, cuanto mayor sea el poder calorífico de un gas, se hará necesario una cantidad menor de masa para generar una determinada cantidad de energía de combustión. Por el contrario, a menor poder calorífico, la cantidad requerida será mayor. Dicho esto, también podemos observar que un poder calorífico alto se traduce en menor costo de operación del proceso en cuestión.

Al mismo tiempo, en la Tabla 1 se pueden observar las correlaciones experimentales recogidas del poder calorífico superior. Para su obtención, han sido necesarias las fracciones de masa de los componentes elementales del combustible (análisis último). Dichas correlaciones han sido empleadas en EES.



Nombre del investigador	Correlación (MJ/kg)	Referencia
Dulong's (1880)	$HHV = 0.3383C + 1.443(H - (O/8)) + 0.0942S$	*
Strache and Lant (1924)	$HHV = 0.3406C + 1.4324H - 0.1532O + 0.1047S$	[1]
D'Huart (1930)	$HHV = 0.3391C + 1.4337H + 0.0931S - 0.1273O$	*
Schuster (1931)	$HHV = 0.3391C + 1.4337H + 0.0931S - 0.1273O$	[2]
Sumegi (1939)	$HHV = 0.3391[C - 0.75(O/2)] + 1.444[H - 0.125(O/2)] + 0.1047S$	[3]
Boie (1953)	$HHV = 0.3517C + 1.1626H + 0.1047S - 0.111O$	*
IGT (1978)	$HHV = 0.341C + 1.323H + 0.0685 - 0.0153Ash - 0.1194(O + N)$	[4]
Gumz (1938)	$HHV = 0.3403C + 1.2432H + 0.0628N + 0.1909S - 0.0984O$	*
Vondrecek (1927)	$HHV = (0.373 - 0.00026 C) C + 1.444(H - (1/10) O) + 0.1047S$	[5]
Chang (1979)	$HHV = 35.8368 + 0.7523H - 0.2674S - 0.4654O - 0.3814Cl - 0.2802N$	[6]
Beckman et al. (1990)	$HHV = 0.352C + 0.944H + 0.105(S - O)$	[7]

(*) *Thermo Combustion*

Tabla 1: Correlaciones Poder Calorífico Superior

La capacidad calorífica (capacidad de un material para almacenar energía térmica) es otra propiedad que ha sido calculada a partir de las correlaciones experimentales que se recogen en la Tabla 2.

Nombre del investigador	Correlación (KJ/kg K)	Referencia
Kirov (1965)	$C_p = 0,594 + (5,86 \cdot 10^{-4}) \cdot T (K)$	*
Tomeczek (1996)	$C_p = 0,91 + 2,46 \cdot 10^{-3} \cdot T (K) + 1,39 \cdot 10^{-6} \cdot T (K)^2$	[8]
Agroskin (1965)	$C_p = 1012,53 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) / 1000$	[9]
Fritz and Moser (1994)	$C_p = 849 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) \cdot ((0,595 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot T(K)) + (6,752 \cdot 10^{-7}) \cdot T(K)^2 - (8 \cdot 10^{-10}) \cdot T^3) / 1000$	[10]

(*) *Thermo Combustion*

Tabla 2: Correlaciones capacidad calorífica

Respecto a la humedad del combustible, la cual podemos definir como la cantidad de humedad presente en el combustible, se expresa generalmente como un porcentaje de masa de agua en relación con la masa del combustible. Cuanta más humedad contiene un combustible, mayor es la energía requerida para mantener la combustión, y mayor es la conductividad térmica y capacidad calorífica del combustible, por lo que se requiere mayor energía para vaporizar el agua del combustible, inhibiendo aún más la combustión.



Otro de los factores calculados en este trabajo es la temperatura de rocío, la cual se entiende como la temperatura en la que el agua que se encuentra en los productos pasa a este líquido. Dicha transición da lugar a líquido condensado si los productos de la reacción se encuentran a presión constante, por tanto, es importante tenerla en cuenta ya que el agua puede conducir a corrosión en los conductos y zonas metálicas.

La humedad relativa está fuertemente ligada a la temperatura y presión. En lo que respecta a la temperatura, si ésta se encuentra uniforme en un determinado sistema, hará que la humedad relativa también lo esté. A su vez, la humedad relativa está en función de la presión, por lo que, si la presión del sistema disminuye y la temperatura aumenta, el aire se volverá más seco. Por el contrario, si la presión aumenta y la temperatura disminuye, el aire se volverá más húmedo.

Cabe considerar, por otra parte, la temperatura adiabática de llama, la cual se define como la temperatura que se alcanza en la combustión cuando la reacción se efectúa sin intercambio de calor con los alrededores. Además, los productos salen a la temperatura de la reacción, es por ello que, si se sabe la temperatura de los productos, se determina de manera automática la temperatura de reacción.

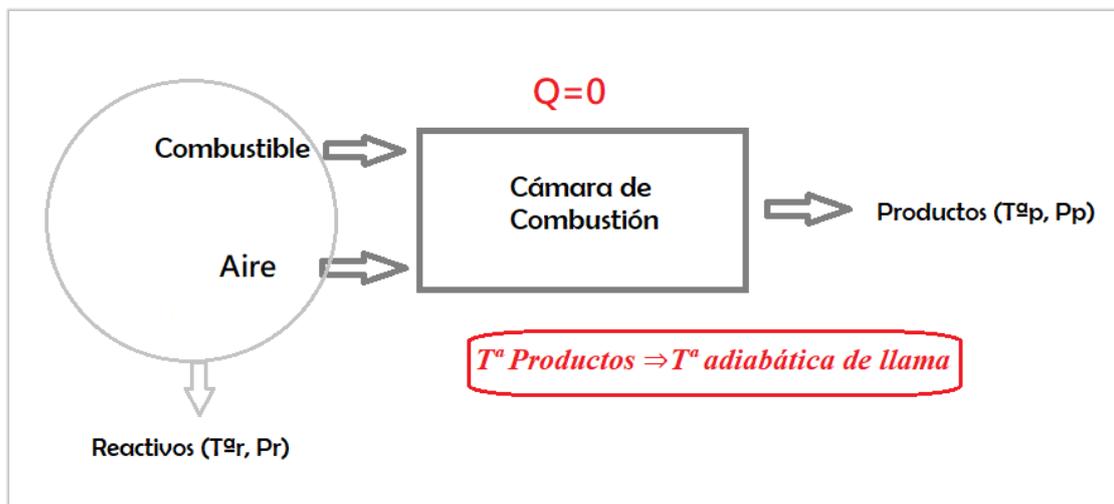


Ilustración 6: Temperatura adiabática de llama



3.4 Primer y Segundo Principio de la Termodinámica

3.4.1 Primer Principio de la Termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica o también conocido como el principio de conservación de la energía afirma que “*la energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma*”. A continuación, se muestra la aplicación de la ley de conservación de la energía en los procesos reactivos.

Como se ha explicado anteriormente, cuando se da lugar a una reacción química en un proceso de combustión, los reactivos desaparecen y se forman productos. En cualquier proceso reactivo, se hace necesario el cálculo de la entalpía, para la cual se establece un valor nulo (para un estado de referencia estándar [$T_{ref} = 298,15K$ y $P_{ref} = 1atm$]), siempre y cuando el elemento al que se le aplica sea *estable*, como es el caso del H_2 , O_2 y N_2 .

A continuación, se particulariza la ecuación del balance de energía para un volumen de control en estado estacionario (1) y para un sistema cerrado (2).

- (1) En primer lugar, se especifica el balance de energía para un reactor en estado estacionario, donde el combustible y el aire, entran de manera separada al reactor. Ambos se consideran una mezcla de gases ideales al igual que los productos de reacción. La energía potencial y cinética, así como el trabajo realizado han sido despreciados.

Por tanto, cumpliendo los puntos anteriormente descritos, se obtiene el siguiente balance de energía *por mol de combustible*;

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{combustible}} = \sum_P n_{productos} (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{productos} - \sum_R n_{reactivos} (\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h})_{reactivos}$$

Donde $\dot{n}_{combustible}$ representa el flujo molar del combustible, $n_{productos}$ y $n_{reactivos}$ corresponde a los moles de los productos y reactivos *por mol de combustible*. A su vez observamos el término $\bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}$, el cual hace mención a la entalpía específica. Para obtener la entalpía específica que se encuentra en un estado que no es el estándar, se debe de sumar la entalpía de formación y la variación de entalpía específica.

$$\bar{h}(T, p) = \bar{h}_f^\circ + [\bar{h}(T, p) - \bar{h}(T_{ref}, p_{ref})] = \bar{h}_f^\circ + \Delta\bar{h}$$

- (2) En segundo lugar, se considera un sistema cerrado en el que los reactivos y productos son gases ideales. El balance de energía se expresa para este caso de la siguiente manera;

$$\sum_P n\bar{u} - \sum_R n\bar{u} = Q - W$$

donde n designa el número de moles de cada reactivo o producto. Dado que los reactivos y productos los consideramos gases ideales, la energía interna (\bar{u}), se calcula como $\bar{u} = \bar{h}$



- $\bar{R}T$. Al escribir la ecuación se ha supuesto que el trabajo realizado, y las energías cinéticas y potenciales son despreciables.

La mayoría de las reacciones químicas que ocurren se dan a presión a constante. En dichas reacciones parte de la energía que es liberada o absorbida adopta forma de calor. De esta manera, el concepto denominado entalpía hará referencia al calor que en un sistema gana o pierde a presión constante.

El signo de los valores de la variación de entalpía está asociado al convenio de signos para el calor. Por tanto, el signo que se obtenga de la entalpía, indicará la dirección de la transferencia de calor. Una reacción es exotérmica cuando el calor es liberado desde el sistema a sus alrededores.

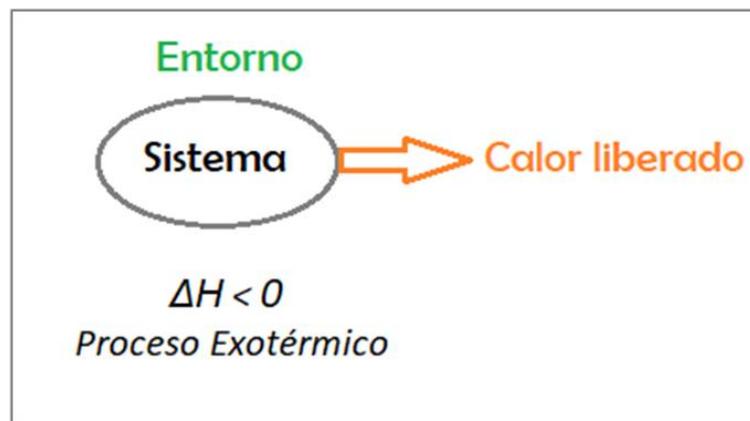


Ilustración 7: Proceso exotérmico

Por lo contrario, cuando el sistema en vez de liberar calor desde el sistema a sus alrededores, absorbe calor del entorno, nos encontramos con una reacción endotérmica. De esta manera el signo de la entalpía es positivo.



Ilustración 8: Proceso Endotérmico



3.4.2 Segundo Principio de la Termodinámica

El Segundo Principio de la Termodinámica utiliza evaluaciones cuantitativas en las que la entropía juega un papel primordial. La definición de propiedad se usa para introducir el concepto de entropía (S). Así mismo, una magnitud es una propiedad si el cambio del valor entre dos estados es independiente del proceso, (ref. [34])

Al igual que en el balance de energía, el balance de entropía se ha particularizado para un volumen de control en estado estacionario (1) y para un sistema cerrado (2).

- (1) En primer lugar, se especifica el balance de entropía para un reactor en estado estacionario, donde el combustible y el aire, entran de manera separada al reactor. Ambos se consideran una mezcla de gases ideales al igual que los productos de reacción. La energía potencial y cinética, así como el trabajo realizado han sido despreciados.

Por tanto, cumpliendo los puntos anteriormente descritos, se obtiene el siguiente balance de energía *por mol de combustible*;

$$0 = \sum \frac{\dot{Q}/\dot{n}_{combustible}}{T} + \sum_P n_{productos} \bar{s}_{productos} - \sum_R n_{reactivos} \bar{s}_{reactivos} + \frac{\dot{S}_g}{\dot{n}_{combustible}}$$

Donde $\dot{n}_{combustible}$ representa el flujo molar del combustible, $n_{productos}$ y $n_{reactivos}$ corresponde a los moles de los productos y reactivos *por mol de combustible*.

- (2) En segundo lugar, se considera un sistema cerrado en el que se produce una reacción química. El balance de entropía se expresa para este caso de la siguiente manera;

$$S_{productos} - S_{reactivos} = \int \frac{\partial Q}{T} + S_g$$

donde $S_{productos}$ y $S_{reactivos}$ corresponden a la entropía de los reactivos y la de los productos y S_g a la entropía generada. Cuando los reactivos y productos forman mezclas de gases ideales, el balance de entropía se expresa, *por mol de combustible*, como;

$$\sum_P n\bar{s} - \sum_R n\bar{s} = \frac{1}{n_c} \int \frac{\partial Q}{T} + \frac{S_g}{n_c}$$

donde n designa el número de moles de cada reactivo o producto. El término \bar{s} se puede calcular haciendo uso de la presión, temperatura y composición de los reactivos o productos. Para ello, se utiliza la siguiente expresión;

$$\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{s}^o(T) - R \ln \frac{y_i p}{p_{ref}}$$

Por otra parte, cabe destacar que la dirección en la que se encuentra la transferencia de entropía es la misma que la del calor, lo mismo ocurre con el convenio de signos. Por tanto, un valor negativo hace referencia a que la entropía está siendo transferida desde el sistema, por el contrario, si la entropía está siendo transferida al sistema, el valor será positivo.



Así mismo, la variación de entropía también se debe a la entropía generada. El término de entropía generada es positivo cuando existen irreversibilidades. Con esta afirmación se corrobora que hay generación de entropía dentro de un sistema debido a las irreversibilidades internas durante el proceso, si, por el contrario, las irreversibilidades desaparecen, la entropía generada se conserva. Por tanto, cuando se aplica a un sistema cerrado el balance de entropía, es importante tener en cuenta los requisitos del segundo principio, donde;

$$S_g \begin{cases} > 0 \text{ proceso internamente irreversible} \\ = 0 \text{ proceso internamente reversible} \end{cases}$$

Como podemos observar, la entropía generada (S_g) no puede tener valor negativo, a diferencia de la variación de entropía de un sistema, la cual puede ser positiva, nula o negativa;

$$S_2 - S_1 \begin{cases} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{cases}$$



3.5 Comportamiento de las cenizas

Las cenizas influyen profundamente en la manipulación y gestión del proceso, además de ser influyente en la corrosión y formación de escoria. El contenido de cenizas, tanto en los combustibles sólidos como líquidos, es el residuo inorgánico remanente después de su combustión completa.

Las cenizas provocan una reducción en el poder calorífico y en el rendimiento de la combustión, esto se debe al absorber calor e interponer el contacto entre el comburente y el combustible, produciéndose así, una bajada en la temperatura de combustión.

El estudio y contenido de las cenizas es de gran importancia, ya que éstas influyen en el proceso de combustión. Por lo tanto:

- A mayor contenido de cenizas, menor poder calorífico del combustible.
- Problemas asociados al ensuciamiento (fouling), escoriación (slagging) y corrosión de las superficies calientes.
- Incremento en los problemas relacionados con la erosión en todos aquellos equipos pertenecientes al transporte y combustión.
- Mayores costes de manipulación y tratamiento
- Requerimiento de una mayor eficiencia en los equipos cuya función esté relacionada con la limpieza de gases.

Las cenizas dan una indicación del índice de “suciedad” del carbón, es decir, si requiere algún tratamiento o beneficio. Se determinan los siguientes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , SO_3

- SiO_2 y Al_2O_3 : Se encuentran en silicatos. Son importantes en el comportamiento de las cenizas. Esto se debe a la cantidad de aluminio y silicatos, pues, cuanto mayor es la cantidad, mayores serán las temperaturas de fusión. Una relación Si/AL > 3, indica la presencia de sílice libre en el carbón. Su presencia puede crear abrasión.
- Fe_2O_3 , CaO , MgO : El hierro se encuentra en los sulfuros, las arcillas y en los carbonatos. El calcio y el magnesio en arcillas, micas y carbonatos. Estos óxidos controlan en gran medida la temperatura y la viscosidad de la ceniza fundida.
- Na_2O , K_2O : Proviene de silicatos, micas y cloruros. Cuando el Na_2O y K_2O se volatilizan, pueden causar obstrucción, pérdidas de eficiencia y corrosión debido a la creación de depositaciones.
- El SO_3 es un producto de la oxidación de la pirita. El SO_3 en el coque (combustible que se obtiene de la destilación seca o calcinación de carbón mineral; está hecho de carbono y tiene un alto poder calorífico) afecta la calidad del acero cuando su contenido es alto.



- El P_2O_5 , proviene de los fosfatos. Un alto contenido de fósforo en el coque da como resultado una disminución de la calidad del acero.
- El TiO_2 se encuentra en micas, arcillas y en rutilo. Éste posee un punto de fusión alto.

3.5.1 Factores Slagging y Fouling

Cuando se quema un carbón, una parte de la ceniza se deposita en las superficies de los tubos de la caldera después de pasar por reacciones químicas y fuerzas físicas. Hay dos tipos de deposición de cenizas a alta temperatura; escoriación y ensuciamiento. La diferencia se debe a los tipos de mecanismos de depósito involucrados. La escoria es una formación de depósitos fundidos, parcialmente fusionados o resolidificados en las paredes del horno y en la superficie de otros tubos expuestos al calor radiante. El ensuciamiento, por otro lado, se define como la formación de depósitos adheridos a alta temperatura en la superficie del tubo convectivo. El análisis de cenizas elementales se realiza mediante pruebas estándar (ASTM) que se pueden utilizar más tarde para calcular los índices de escoria y ensuciamiento (ref. [36]).

- “Slagging”- (escorificación): Da lugar al crecimiento de aquellos depósitos que se encuentran fundidos y resolidificados de cenizas en las secciones que están principalmente sometidas a radiación térmica. Se forma escoria.
- “Fouling” - (ensuciamiento): Formación de depósitos cementados o sinterizados en forma de incrustaciones.

Por tal motivo, estos factores son usados para la evaluación de la aparición y existencia de ensuciamiento y escoria. Relacionando la formación de escoria y ensuciamiento con la composición química de las cenizas, hay que tener en cuenta:

- Contenido de $\%Na_2O$ en cenizas
- Relación B/A
- Relación Fe_2O_3/ CaO .



Index	Formula	Slagging or Fouling Propensity			
		Low	Medium	High	Severe
Slagging Propensity [38]					
Base-Acid Ratio	$B/A = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$ for lignitic ash*	<0.4 or > 0.7		0.4 to 0.7	
Slagging Factor	$B/A \times \text{Sulphur in coal (dry\%)}$ for bituminous ash*	<0.6	0.6 to 2.0	2.0 to 2.6	> 2.6
T ₂₅ , °C. Temperature at which the viscosity of ash is equal 25 Pa*s.	$T_{25} \text{ } ^\circ C = \left[\frac{M \times 10^6}{\lg(25) - C} \right]^{0.5} + 150$ where $C = 0.0415xSiO_2 + 0.0192xAl_2O_3 + 0.276xFe_2O_3 + 0.0160xCaO - 3.92$ $M = 0.00835xSiO_2 + 0.00601xAl_2O_3 - 0.109$	>1400	1400 to 1245	1245 to 1120	<1120
Iron-Calcium Ratio	$\frac{Fe_2O_3}{CaO}$	<0.3 or > 3.0	0.3 to 3.0		
Iron plus Calcium	$Fe_2O_3 + CaO$	<10%			
Slagging Index, °C	$\frac{4 \cdot (\min IT) + (\max HT)}{5}$	>1340	1340 to 1230	1230 to 1150	<1150
Silica Percentage	$\frac{SiO_2 \times 100}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$	72-80	65-72		50-65
Fouling Propensity					
Fouling Factor [66]	$B/A \times Na_2O \text{ in the ash (\%)}$ for bituminous ash*	<0.2	0.2 to 0.5	0.5 to 1.0	>1.0
Sodium content [67]	Na ₂ O % in the ash for bituminous ash*	<0.5	0.5 to 1.0	1.0 to 2.5	>2.5
	Na ₂ O % in the ash for lignitic ash*	<2.0	2 to 6.0	6 to 8.0	8.0

Tabla 3: Factores Slagging y Fouling

Observando la tabla se deduce:

- La correlación existente entre los óxidos B/A ha de tener un valor intermedio entre 0,4 y 0,7, para que la formación de escoria sea lo más baja posible.
- El contenido de azufre (S) indica la formación de escoriación y presencia de piritas.
- El contenido de sodio (%Na₂O) presente en el carbón indica el factor de ensuciamiento. Dicho contenido influye de forma directa en el combustible.
- El contenido en silicatos da lugar a la variación en la cantidad de cenizas presentes, en función de la presencia de sílice (en escala decreciente).



En cuanto al contenido de las cenizas es importante conocer si son de tipo bituminoso o lignítico:

Bituminoso $Fe_2O_3 > (CaO + MgO)$

Lignítico $Fe_2O_3 < (CaO + MgO)$

Los bituminosos se caracterizan por una baja composición en ceniza y a partir de la cual varía la relación aluminio-silicatos. Será predominante la relación de hierro, magnesio y calcio, dando lugar a una aceleración en la aparición de escoria mientras que carbones con altos contenidos en sodio conducen a la suciedad.

Para obtener el contenido de álcalis en las cenizas se utilizarán Na_2O y K_2O , mediante la siguiente relación: $Na_2O + (0,589 * K_2O)$. Cuando este contenido sea mayor al valor de 0,3% existirán problemas de obstrucción.

3.5.2 Fusibilidad de las cenizas

La propiedad mecánica y física que se ocupa de los factores anteriormente mencionados es la fusibilidad de las cenizas. Respecto a la fusibilidad de las cenizas, una vez combustionado y reaccionado se consiguen productos de la combustión, y entre ellos se encuentran las cenizas. Dichas cenizas tienen la capacidad de permanecer en estado sólido, lo cual se conoce como cenizas secas, o fundido. En el caso de permanecer en estado sólido, la eliminación de éstas no sería un inconveniente a diferencia de las cenizas fundidas.

El cálculo de la temperatura de fusibilidad de la ceniza es un método muy recurrente para la predicción de su comportamiento a temperaturas altas. Para ello se toma nota de las siguientes cuatro temperaturas de deformación:

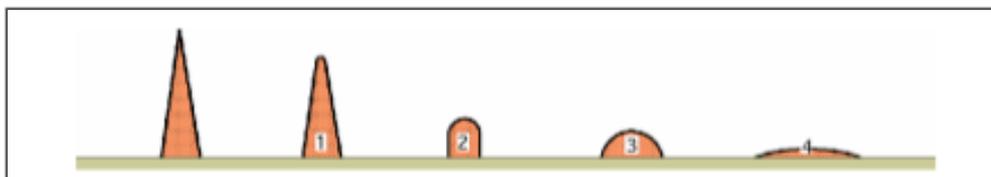


Ilustración 9: Perfiles específicos de como funde y se deforma la ceniza con la temperatura



- Temperatura de deformación inicial; es la temperatura a la cual aparecen los primeros signos de deformación del vértice.
- Temperatura de ablandamiento o también conocida como temperatura de fusión; es la temperatura a la cual se produce la deformación de la muestra, tomando así un perfil esférico.
- Temperatura hemisférica; temperatura a partir de la cual el cono comienza a derretirse, obteniendo así, un perfil hemisférico.
- Temperatura de fluidización; temperatura a la cual el cono se ha fundido por completo hasta tomar un perfil similar al de una capa plana.

La temperatura de fusión de las cenizas varía en función a su composición, de manera que la alúmina (óxido de aluminio) es la que proporciona el punto de fusión más alto, al contrario que los compuestos como el óxido de manganeso o el óxido de hierro, el cual lo reduce. Algunos carbones cuando se queman muestran cierta tendencia a producir escorias de gran tamaño, esto es debido al óxido férrico que contienen y que durante la combustión se ha reducido al óxido ferroso, el cual se combina con las cenizas.

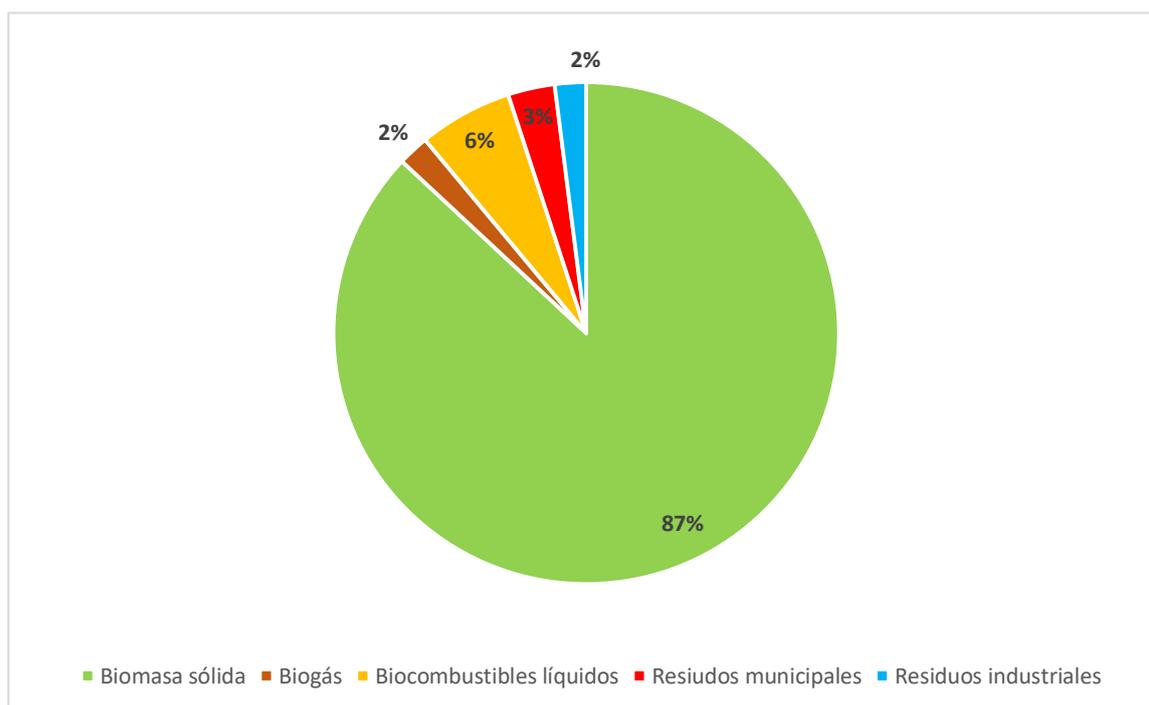


4 BIOMASA

4.1 Introducción

Actualmente, la búsqueda y desarrollo de fuentes de energías alternativas a los combustibles fósiles son objetivos prioritarios de los países más desarrollados. La disminución de la dependencia energética de terceros países y la reducción de las emisiones que contribuyen el efecto invernadero son también objetivos que han sido impulsados para un mayor aprovechamiento de energía renovable, como es el caso de la biomasa.

Por tal motivo, el suministro de biomasa aumenta cada vez más. En cuanto al proceso de generación de energía a partir de biomasa a nivel mundial, predomina la biomasa sólida con un 87% respecto al total, a ésta le sigue los biocombustibles líquidos (6%), y finalmente y en menor porcentaje se encuentran los residuos municipales en un 3% y los residuos industriales y biogás con un 2%. Dichas gráficas han sido verificadas con la bibliografía consultada (ref. [33]).



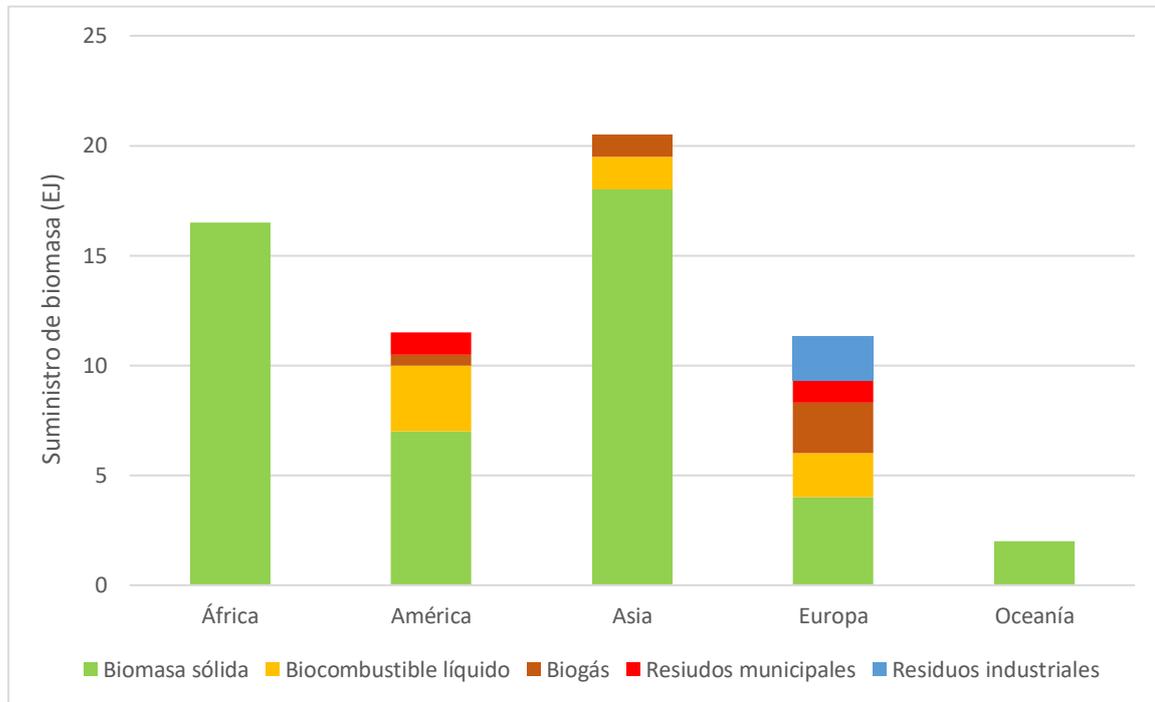


Ilustración 10: Suministro mundial de energía primaria a partir de biomasa

4.2 Definición

La definición adoptada en este trabajo, es la de la Directiva 2001/77/EC (DOCE, 2001a), la cual se suele aplicar en el marco de la Unión Europea. Por tanto, haciendo uso de dicha directiva, el término biomasa se entiende como “*la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales*”.

4.3 Proceso de gasificación

La gasificación es una tecnología que tiene como principal función favorecer el medioambiente y evitar la contaminación, siendo una alternativa para los combustibles convencionales. El proceso de gasificación es esencialmente termoquímico, cuya reacción se basa en convertir la biomasa sólida en un gas combustible de baja temperatura y bajo presencia de un agente gasificante. Dependiendo del tipo de agente gasificante (oxígeno, aire, etc.), se adquiere una distinta calidad del gas.

La gasificación de la biomasa se estima como una fuente de energía importante para el futuro. El gas que constituye un bajo poder calorífico, tiene como ventaja la disponibilidad de materia prima en prácticamente todos los rincones de la tierra.

4.4 Descripción del problema bajo EES

4.4.1 Introducción y descripción del software EES

A partir del programa EES se ha estructurado el problema de la siguiente manera. Ecuaciones generales que cubren los balances de materia, energía y entropía, propiedades del combustible, y propiedades de las cenizas. EES es un programa que identifica automáticamente y agrupa ecuaciones que son resueltas de manera simultánea, de esta manera, hace que el proceso para el usuario sea más simple a la vez que se asegura una eficiencia óptima. Así mismo, EES facilita el cálculo en ingeniería de propiedades termo-físicas y matemáticas.

4.4.2 Ecuaciones generales

Para más detalles sobre los cálculos siguientes véase Anexo I.

4.4.2.1 Balance de materia, energía y entropía

4.4.2.1.1 Balance de Materia

Si suponemos un combustible que contiene carbono, hidrógeno y azufre, y cuya reacción está sometida a un exceso de aire, obtenemos el siguiente balance de materia.

{Reacción estequiométrica}

"Combustible + a (O₂ + 3,76N₂) --> b CO₂ + y H₂O + d N₂ + e SO₂"

"Combustible {COAL} = C 7,36 H 9,4 S 0,068"

{Análisis ultimo: C=88,4%, H=9,4%, S=2,2%}

"Ajuste de coeficientes estequiométricos"

7,36 = b

9,4 = 2*y

0,068 = e

2*a = 2*b + y + 2*e

2*3,76*a = 2*d

"C_{7,36} H_{9,4} S_{0,068} + 9,77 (O₂ + 3,76N₂) --> 7,36 CO₂ + 4,7 H₂O + 36,73 N₂ + 0,068 SO₂"

Código EES: *Reacción estequiométrica*

A continuación, se ha procedido al cálculo de los coeficientes estequiométricos, y una vez obtenidos, se han implementado en la reacción real, pero con unas nuevas variables (coeficientes estequiométricos) tanto para el oxígeno como para el nitrógeno.



{Reacción real (LAMBDA > 1)}

"C 7,36 H 9,4 S 0,068 + LAMBDA * 9,77 (O₂ + 3,76N₂) --> 7,36 CO₂ + 4,7 H₂O + j N₂ + 0,068 SO₂ + k O₂"

LAMBDA*a = b + 0,5* y + k + e {Balance de O₂}

LAMBDA*a*3,76 = j {Balance de N₂}

LAMBDA = 1,25

"C 7,36 H 9,4 S 0,068 + LAMBDA * 9,77 (O₂ + 3,76N₂) --> 7,36 CO₂ + 4,7 H₂O + 45,96 N₂ + 0,068 SO₂ + 2,445 O₂"

Código EES: Reacción real

A partir de este balance se ha podido obtener la reacción real del proceso de combustión.

Por otra parte, para conseguir del valor de la composición de los gases de combustión secos se ha procedido al cálculo siguiente:

M_CO2 = MOLARMASS (CO2)

M_SO2 = MOLARMASS (SO2)

n_O2 = k

n_N2 = j

n_CO2 = b

n_SO2 = e

n_CO2 = mass_CO2/ M_CO2

n_SO2 = mass_SO2/ M_SO2

n_O2 = mass_O2/ M_O2

n_N2 = mass_N2/ M_N2

Cantidad_GasesSecos=n_CO2+n_SO2+n_O2+n_N2

{Orsat Analysis}

Orsat_CO2=(n_CO2/Cantidad_GasesSecos) *100

Orsat_O2=(n_O2/Cantidad_GasesSecos) *100

Orsat_N2=(n_N2/Cantidad_GasesSecos) *100

Orsat_SO2=(n_SO2/Cantidad_GasesSecos) *100

Código EES: Composición de los gases de combustión secos



El objetivo de la sección es calcular la cantidad de cada uno de los combustibles, como se muestra anteriormente, para más detalles sobre la reacción completa véase “Anexos I. Ficheros biomasa”.

4.4.2.1.2 Balance de energía

Para la obtención del calor (Q) de combustión se hace uso de la Primera Ley de la Termodinámica. En el balance de energía que se muestra a continuación, se ha empleado la reacción estequiométrica y no de la real (con exceso de aire), pues al quemar el combustible el exceso de aire no afecta debido a que la energía que se forma proviene de la “descomposición” del combustible, lo cual provoca una energía en forma de calor donde el oxígeno y nitrógeno restante no afecta.

De esta manera, y siguiendo los datos iniciales, se ha procedido al cálculo del calor de combustión.

$$Q_f = (n_{CO2_2} * (h_{CO2_1}) + n_{H2O_2} * (h_{H2O_2}) + n_{SO2_2} * (h_{SO2_2}) + n_{N2_2} * (h_{N2_2})) + (- n_{O2_1} * (h_{O2_1}) - n_{N2_1} * (h_{N2_1}) - hf_{fuel}) / Pm_{fuel}$$

Pm_{fuel} = Peso Molecular del combustible [kg/kmol] {dato que ofrece Thermo Combustion}

hf_{fuel} = Entalpía de formación del combustible [kJ/kg fuel] {dato que ofrece Thermo Combustion}

$T_{entrada}$ = 25 + 273 [K]

T_{salida} = 727 + 273 [K]

h_{O2_1} = ENTHALPY (O2; T = $T_{entrada}$)

h_{N2_1} = ENTHALPY (N2; T = $T_{entrada}$)

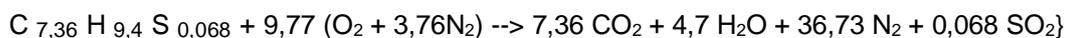
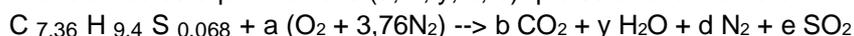
h_{N2_2} = ENTHALPY (N2; T = T_{salida})

h_{H2O_2} = ENTHALPY (H2O; T = T_{salida})

h_{SO2_2} = ENTHALPY (SO2; T = T_{salida})

h_{CO2_1} = ENTHALPY (CO2; T = T_{salida})

{A partir del balance de materia de la reacción estequiométrica se han obtenido el valor de los coeficientes estequiométricos (a, b, y, d, e) que se encuentran a continuación:



"moles entrada"

$n_{fuel} = 1$

$n_{O2_1} = a$

$n_{N2_1} = d$

"moles salida"

$n_{N2_2} = d$

$n_{H2O_2} = y$

$n_{CO2_2} = b$

$n_{SO2_2} = e$



4.4.2.1.3 Balance de entropía

Para la obtención de la entropía generada se ha hecho uso de la Segunda Ley de la Termodinámica. Se ha considerado que los reactivos y productos son gases ideales.

Una vez obtenido el valor de la entropía generada se ha comprobado si este valor es superior a cero, de esta manera se afirma que el proceso presenta irreversibilidades.

$$S_g = ((-Q_f * Pm_{fuel} / T_f) + (s_{CO2} - R * \ln(Y_{CO2_1})) * n_{CO2} + (s_{H2O} - R * \ln(Y_{H2O_1})) * n_{H2O} + (s_{SO2} - R * \ln(Y_{SO2_1})) * n_{SO2} + (s_{N2_1} - R * \ln(Y_{N2_1})) * n_{N2_1} - (s_{N2_2} - R * \ln(Y_{N2_2})) * n_{N2_2} - (s_{O2} - R * \ln(Y_{O2_1})) * n_{O2_1} - (s_{fuel} * Pm_{fuel}) / Pm_{fuel})$$

$$T3 = 727 + 273 \text{ [K]}$$

$$P3 = 100 \text{ [kPa]}$$

$$T2 = 25 + 273 \text{ [K]}$$

$$P2 = 100 \text{ [kPa]}$$

$$T_f = \text{Temperatura productos [K]}$$

$$Pm_{fuel} = \text{Peso molecular del combustible [kg/kmol]}$$

$$Q_f = \text{Calor de combustión [kJ/kg] \{Valor obtenido del balance de energía\}}$$

$$R = 8,314 \text{ [kJ/kmol K]}$$

"Productos"

$$s_{CO2} = \text{ENTROPY}(CO2; T=T3; P=P3)$$

$$s_{H2O} = \text{ENTROPY}(H2O; T=T3; P=P3)$$

$$s_{SO2} = \text{ENTROPY}(SO2; T=T3; P=P3)$$

$$s_{N2_1} = \text{ENTROPY}(N2; T=T3; P=P3)$$

$$Y_{CO2_1} = n_{CO2} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2_1})$$

$$Y_{H2O_1} = n_{H2O} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2_1})$$

$$Y_{SO2_1} = n_{SO2} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2_1})$$

$$Y_{N2_1} = n_{N2_1} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2_1})$$

$$Y_{T_2} = Y_{CO2_1} + Y_{H2O_1} + Y_{SO2_1} + Y_{N2_1}$$

$$n_{CO2} = b$$

$$n_{H2O} = y$$

$$n_{SO2} = e$$

$$n_{N2_1} = d$$

"Reactivos"

$$s_{fuel} = 1,6333 \text{ [kJ/ kg fuel K] \{Valor obtenido a partir de Thermo Combustion\}}$$

$$s_{N2_2} = \text{ENTROPY}(N2; T=T2; P=P2)$$

$$s_{O2} = \text{ENTROPY}(O2; T=T2; P=P2)$$

$$n_{fuel} = 1$$

$$n_{N2_2} = d$$

$$n_{O2_2} = a$$

Código EES: Balance de entropía



Todos los datos utilizados en esta sección quedan incluidos en el Anexo 1, véase para más detalle.

4.4.2.2 Propiedades del combustible

4.4.2.2.1 Relaciones molares y másicas

Para una temperatura y presión determinadas, y con parte de los datos anteriormente calculados se comienza obteniendo las siguientes relaciones:

```
{H/C molar ratio}
ratio_H_C = n_H / n_C

{C/H mass ratio}
ratio_C_H = n_C / (H/M_H2)

{Carbon Content}
Carbon_content = C / Base_fuel

{Hydrogen Content}
Hydrogen_content = H / (M_H2/2)
```

Código EES: Relaciones molares y másicas

4.4.2.2.2 Requerimiento total de aire seco para una combustión completa

A continuación, para el cálculo del requerimiento total teórico y actual de aire seco para una combustión completa, se han utilizado las siguientes ecuaciones. Cabe destacar, que a la hora de obtener el requisito de O_2 para una combustión completa, se ha procedido al sumatorio del número de moles del carbono, hidrógeno (dividido por su peso molecular) y azufre del combustible. Si estuviera presente el oxígeno, éste se restaría al sumatorio anteriormente mencionado.

```
{Air/Fuel ratio (theoretical dry air)}
"Requisito de O2 para una combustión completa"
Req_esteq_O2=n_C+(n_H/4) +n_S
N_entrando_O=(Aire_N/Aire_O) *Req_esteq_O2

"Requerimiento total teórico de aire seco para una combustión completa"
Req_AireSeco=(Req_esteq_O2*M_O2) +(N_entrando_O*M_N2)
Ratio_Theoretical_Air = Req_AireSeco/Base_fuel [kg dry air/kg fuel]

"Requerimiento total actual de aire seco para una combustión completa"
Ratio_Actual_Air = Ratio_Theoretical_Air * LAMBDA [kg dry air/kg fuel]
```

Código EES: Requerimiento total de aire seco para una combustión completa



4.4.2.2.3 Humedad del combustible

En este punto se ha obtenido el valor tanto en base molar como másica del combustible cuando se encuentra sin humedad, o con humedad.

La proporción de humedad que se encuentra presente en el combustible tiene un efecto considerable sobre el proceso de combustión, de manera que altos contenidos de humedad, disminuye el rendimiento de la combustión, y provoca una menor temperatura de llama.

{Fuel without moisture + Dry air}

Fuel_DRY_AIR_mass = (((Req_esteq_O2 + n_O2) * Pm_O2) / Base_fuel) [kg /kg fuel]

Fuel_DRY_AIR_molar = (((n_O2 + Req_esteq_O2) * 1000) / Base_fuel) [mol /kg fuel]

Base_fuel = 100

{Fuel with moisture + Wet air}

Fuel_WET_AIR_molar = (((n_O2 + Req_esteq_O2 + (mass_H2O/Pm_H2O) / 2) * 1000) / Base_fuel) [mol /kg fuel]

{Reactants (fuel + dry air)}

Reactants = ((Base_fuel + (Req_esteq_O2 * (Aire_N/Aire_O) * M_N2 + Req_esteq_O2 * M_O2)) /

Base_fuel) [kg /kg fuel]

Código EES: *Humedad del combustible*

4.4.2.2.4 Punto de rocío

Para el cálculo de la temperatura de rocío se ha hecho uso de la humedad de relativa, así como de la presión de saturación del agua en función de su temperatura de entrada. De esta manera se podrá obtener la presión de vapor y, por tanto, la temperatura de rocío.

El punto de rocío nunca es más alto que la temperatura de una determinada masa de aire, pues, en cuanto baja la temperatura del aire hasta el punto de rocío, el aire expulsa agua en forma de condensación, por este motivo bajará su humedad relativa y con ella el punto de rocío.

{Presión de saturación} [kPa]

Pg=P_SAT(Water; T=25)

Humedad_relativa= 63,35 [%]{dato que ofrece Thermo Combustion}

P_vapor1=Humedad_relativa*Pg

n_a=a*LAMBDA*4,76

n_v1=P_vapor1*n_a/(P_entrada-P_vapor1)

n_v2=c +n_v1

P_vapor2=(n_v2/(n_v2+n_a)) *P_entrada

{Temperatura de rocío} [°C]

T_rocio=T_SAT (Water; P=P_vapor2)

Código EES: *Punto de rocío*



4.4.2.2.5 Capacidad calorífica

Para la obtención del valor de la capacidad calorífica se ha hecho uso de correlaciones experimentales presentes en la Tabla 2. Se elegirá la correlación dependiendo del tipo de combustible existente en la reacción (carbón, biomasa, madera, etc.). Algunas de las correlaciones empleadas, pueden estar en función de la materia volátil (VM), la cual es obtenida a partir de análisis próximo.

A continuación, se encuentran algunas de las correlaciones experimentales que hacen referencia a la capacidad calorífica específica.

{Specific heat}

$$\text{"Cp_Kirov} = 0,594 + (5,86 \cdot 10^{-4}) \cdot T(K) \text{" (kJ/kg K)}$$

$$\text{"Cp_Tomeczek} = 0,91 + 2,46 \cdot 10^{-3} \cdot T(K) + 1,39 \cdot 10^{-6} \cdot T(K)^2 \text{" (kJ/kg K)}$$

$$\text{"Cp_Agroskin} = 1012,53 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) \text{ {J/Kg K // } T(^{\circ}C) < 100 \text{}}$$

$$\text{"Cp_Fritz_and_Moser} = 849 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) \cdot ((0,595 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot T(K)) + (6,752 \cdot 10^{-7} \cdot T(K)^2) - (8 \cdot 10^{-10} \cdot T(K)^3)) \text{" {J/Kg K // } T(^{\circ}C) < 150 \text{}}$$

Código EES: Capacidad calorífica



4.4.2.2.6 Poderes caloríficos: HHV / LHV

Como se dijo anteriormente, el poder calorífico superior e inferior es una propiedad general en común que tienen todos combustibles. El poder calorífico se puede obtener a partir del balance de energía (para el cual se necesita conocer la entalpía de formación) o mediante correlaciones experimentales. En nuestro caso, haremos uso de las correlaciones obtenidas en la Tabla 1 de este trabajo. Dichas correlaciones, pueden estar en función del análisis último (C, H₂, O₂, N₂, S, Cl, humedad y cenizas) o del análisis próximo (cenizas (ASH), humedad, material volátil (VM) y carbono fijo (CF)).

{HHV (Higher Heating)}

"Experimental Correlation: Dulong (exp)(COAL)"

$$\text{HHV} = 0,3383 \cdot C + 1,443 \cdot (H - O/8) + 0,0942 \cdot S \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: Boie and Vondracek (COAL)"

$$\text{HHV} = 2,326 \cdot 10^{-5} \cdot (15,122 \cdot C + 50,000 \cdot H + 4,500 \cdot S + 2,700 \cdot N - 7,711 \cdot O) \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: Mason y Gandhi (COAL)"

$$\text{HHV} = 0,472 \cdot C + 1,48 \cdot H + 0,193 \cdot S + 0,107 \cdot \text{ASH} - 12,29 \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: Given et al. (1986) (COAL)"

$$\text{HHV} = 0,3278 \cdot C + 1,419 \cdot H + 0,09257 \cdot S - 0,1379 \cdot O + 0,637$$

"Experimental Correlation: Sheng and Azevedo (BIOMASS)"

$$\text{HHV} = -1,3675 + 0,3137 \cdot C + 0,7009 \cdot H + 0,0318 \cdot (100 - C - H - \text{ASH}) \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: IGT (Bituminous coal)"

$$\text{HHV} = 0,341 \cdot C + 1,3221 \cdot H + 0,1232 \cdot S + 0,1198 \cdot (O + N) - 0,0153 \cdot \text{ASH} \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

Código EES: Correlaciones experimentales del poder calorífico

4.4.2.3 Propiedades de las cenizas

Una característica particular de los combustibles son las cenizas (materia incombustible) que quedan tras la combustión. Como sabemos, las cenizas tienen un efecto negativo sobre el proceso de combustión pues parte del calor generado es absorbido por éstas, además, interfieren el contacto entre combustible y oxidante.

Es importante saber su composición, pues dependiendo de cuál sea, tendrán mayor o menor tendencia a fundirse y formar escorias cuando estén sometidas a altas temperaturas.



{ASH: Properties}

$$\text{Slagging_Index} = (\text{B_A}) * \text{S}$$

$$\text{Fouling_Index} = (\text{B_A}) * \text{Na2O}$$

"Silica ratio [%]"

$$\text{Silica_ratio} = (\text{SiO2} * 100) / (\text{SiO2} + \text{Fe2O3} + \text{CaO} + \text{MgO})$$

"Silica / Alumina ratio"

$$\text{Ratio_Silica_Alumina} = \text{SiO2} / \text{Al2O3}$$

"Base/acid ratio"

$$(\text{B_A}) = (\text{Fe2O3} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K2O} + \text{Na2O}) / (\text{SiO2} + \text{TiO2} + \text{Al2O3})$$

"Base-to-acid ratio"

$$(\text{B_A_P}) = (\text{Fe2O3} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K2O} + \text{Na2O} + \text{P2O5}) / (\text{SiO2} + \text{TiO2} + \text{Al2O3})$$

"Critical viscosity T^a [°C]"

$$\text{T_cv} = 1385,44 + 74,1 * \text{B_A} \text{ {Kelvin}}$$

"Total base oxide [%]"

$$\text{Total_base_oxide} = \text{Fe2O3} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K2O} + \text{SO3}$$

"Total acid oxide [%]"

$$\text{Total_acid_oxide} = \text{SiO2} + \text{Al2O3} + \text{TiO2}$$

{Viscosity at 1426°C}

"Hoy et al. (1965)"

$$\log_{10}(\text{viscosity}) = 4,468 * (\text{X})^2 + ((1,265 * 10^4) / \text{T}) - 7,44$$

$$\text{T} = 1426 + 273 \text{ [K]}$$

$$\text{X} = \text{SiO2} / (\text{SiO2} + \text{Fe2O3} + \text{CaO} + \text{MgO})$$

"Watt and Fereday (1969)"

$$\% \text{SiO2} + \% \text{Al2O3} + \% \text{Fe2O3} + \% \text{CaO} + \% \text{MgO} = 100$$

$$\log_{10}(\text{viscosity}) = ((10^7 * \text{M}) / (\text{T} + 123,15)^2) + \text{C}$$

$$\text{T} = 1426 + 273 \text{ [K]}$$

$$\text{M} = 0,00835 * \text{SiO2} + 0,00601 * \text{Al2O3} - 0,109$$

$$\text{C} = 0,0415 * \text{SiO2} + 0,0192 * \text{Al2O3} + 0,0276 * \text{Fe2O3} + 0,016 * \text{CaO} - 3,9$$

Código EES: Cenizas



4.5 Casos analizados con Thermo Combustion y EES

En este apartado se tratará de corroborar la integridad de las fórmulas a través del uso combinado de los programas informáticos que protagonizan este proyecto. Contrastaremos los datos obtenidos en EES con los resultados extraídos de Thermo Combustion. Pretendiendo una aproximación a problemas químicos reales, se ha optado por emplear enunciados de problemas termodinámicos.

Para el primer caso se ha realizado el cálculo del balance de materia a partir del cual se han obtenido la composición de los productos de combustión y su punto de rocío; el balance de energía con el que se ha calculado el calor de combustión; y el balance de entropía, para poder obtener la entropía generada.

Se ha procedido también al cálculo de las propiedades del combustible, así como la composición molar y másica del combustible en presencia y ausencia de humedad, capacidad calorífica, relación aire/ combustible teórico y actual, y todas aquellas relaciones másicas y molares que forman parte del proceso de combustión.

Para el segundo caso se procedido al cálculo del poder calorífico superior e inferior, así como el cálculo de la eficiencia de la combustión. También se obtendrá el valor de todas las propiedades pertenecientes a las cenizas, así como su composición.

A continuación, se enunciarán dos de los casos estudiados por Thermo Combustion.

Caso (1)

El análisis último de una muestra de RFO se da a continuación:

C: 88.4%, H: 9.4% y S: 2.2% (en masa)

Se utiliza como combustible en una cámara de combustión con un 25% de exceso de aire. El aire está disponible a una temperatura de bulbo seco (DB) de 30°C (303K) y 20°C (293K) de bulbo húmedo. Obtener el requerimiento teórico de aire seco, el aire seco actual suministrado, la composición Orsat de los gases de combustión.

Caso (2)

Se gasifica un carbón que tiene un análisis último:

C: 67.2%, H: 5.5%, S: 0.4%, O: 6.1% y cenizas: 20,8%

La humedad libre del carbón es 2,6% (en masa). El gas productor obtenido del carbón tiene la siguiente composición molar: N₂: 51%, CO:25%, CO₂:6%, H₂: 16% y CH₄: 2% (en base seca; SO₂ despreciable). El punto de rocío de los gases productores es 22°C (295K) a 100,7 KPa (755 Torr).

4.5.1 Resultados del primer caso

4.5.1.1 Balance de materia

a)

b)

c)

d)

{Presión y temperatura de entrada del combustible}
 $P[1] = 100$ [kPa]
 $T[1] = 25$ [°C]
 {Presión y temperatura de entrada del aire}
 $P[2] = 100$ [kPa]
 $T[2] = 25$ [°C]
 {Presión y temperatura de los productos}
 $P[3] = 100$ [kPa]
 $T[3] = 727$ [°C]
 {Temperatura de bulbo seco(DB) y bulbo húmedo(WB)}
 $DB = 30$ [°C]
 $WB = 20$ [°C]
 $Exceso_aire = 25$ [%]
 $LAMBDA = 1,25$
 $M_C2 = 12$ [kg/kmol]
 $M_H2 = 2$ [kg/kmol]
 $M_S = 32$ [kg/kmol]
 {Análisis Último}
 $C = 88,4$ [%]
 $H = 9,4$ [%]
 $S = 2,2$ [%]
 {Reacción estequiométrica}
 $n_C = C / M_C2$
 $n_H = H / (M_H2/2)$
 $n_S = S / M_S$

"C 7,36 H 9,4 S 0,068 + a (O2 + 3,76N2) -> b CO2 + y H2O + d N2 + e SO2"
 "Ajuste de coeficientes estequiométricos"
 $7,36 = b$
 $9,4 = 2*y$
 $0,068 = e$
 $2*a = 2*b + y + 2*e$
 $2*3,76*a = 2*d$
 "C 7,36 H 9,4 S 0,068 + 9,77 (O2 + 3,76N2) -> 7,36 CO2 + 4,7 H2O + 36,73 N2 + 0,068 SO2"

{Reacción real (LAMBDA > 1)}
 "C 7,36 H 9,4 S 0,068 + LAMBDA * 9,77 (O2 + 3,76N2) -> 7,36 CO2 + 4,7 H2O + j N2 + 0,068 SO2 + k O2"
 $LAMBDA*a = b + 0,5*y + k + e$
 $LAMBDA*a*3,76 = j$
 "C 7,36 H 9,4 S 0,068 + LAMBDA * 9,77 (O2 + 3,76N2) -> 7,36 CO2 + 4,7 H2O + 45,96 N2 + 0,068 SO2 + 2,445 O2"

4.5.1.2 Productos de combustión

4.5.1.2.1 Analizador Orsat

a)

FLUE GAS (Combustion Products) On wet basis On dry basis

	mol/kg fuel	Nm ³ /kg fuel	Mole %	Mass %
CO ₂	73.59929	6.03993	13.1982	13.1982
CO				
H ₂ O				
N ₂	458.95907	37.66452	82.3031	82.3031
O ₂	24.40031	2.00241	4.3756	4.3756
SO ₂	0.68613	0.05631	0.1230	0.1230
H ₂				
Ar				
HCl				
TOTAL	557.6448	45.7632	100.00 %	100.00 %

Water Dew Point T* (and P_{sat}) H₂O (liquid) mol/mol fuel
 44.81 °C 9.50 kPa % kg/kg fuel

b)

Equations Window

{Composición de los gases de combustión secos}

M_CO2 = MOLARMASS(CO2)
 M_SO2 = MOLARMASS(SO2)
 M_O2 = MOLARMASS(O2)
 M_N2 = MOLARMASS(N2)

n_O2 = 2,445
 n_N2 = 45,96
 n_CO2 = 7,36
 n_SO2 = 0,0688

n_CO2 = mass_CO2/M_CO2
 n_SO2 = mass_SO2/M_SO2
 n_O2 = mass_O2/M_O2
 n_N2 = mass_N2/M_N2

Cantidad_GasesSecos=n_CO2+n_SO2+n_O2+n_N2

{Orsat Analysis}

Orsat_CO2=(n_CO2/Cantidad_GasesSecos)*100
 Orsat_O2=(n_O2/Cantidad_GasesSecos)*100
 Orsat_N2=(n_N2/Cantidad_GasesSecos)*100
 Orsat_SO2=(n_SO2/Cantidad_GasesSecos)*100

Solution

Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]

Cantidad_GasesSecos = 55,83 [kmol]
 mass_CO2 = 323,9 [kg]
 mass_N2 = 1287 [kg]
 mass_O2 = 78,24 [kg]
 mass_SO2 = 4,408
 M_CO2 = 44,01 [kg/kmol]
 M_N2 = 28,01 [kg/kmol]
 M_O2 = 32 [kg/kmol]
 M_SO2 = 64,06 [kg/kmol]
 n_CO2 = 7,36 [kmol]
 n_N2 = 45,96 [kmol]
 n_O2 = 2,445 [kmol]
 n_SO2 = 0,0688 [kmol]

Orsat_CO2 = 13,18 [%]
 Orsat_N2 = 82,32 [%]
 Orsat_O2 = 4,379 [%]
 Orsat_SO2 = 0,1232 [%]

Calculation time = ,0 sec

a) Composición en base seca y húmeda de los productos de combustión b) Datos obtenidos con EES de la composición de los gases de combustión en base seca

4.5.1.2.2 Punto de rocío

a)

FLUE GAS (Combustion Products)				
	mol/kg fuel	<input checked="" type="checkbox"/> Nm ³ /kg fuel	Mole %	Mass %
CO ₂	73.59929	6.03993	13.1982	13.1982
CO				
H ₂ O				
N ₂	458.95907	37.66452	82.3031	82.3031
O ₂	24.40031	2.00241	4.3756	4.3756
SO ₂	0.68613	0.05631	0.1230	0.1230
H ₂				
Ar				
HCl				
TOTAL	557.6448	45.7632	100.00 %	100.00 %

Water Dew Point T* (and P _{sat})	
44.81 °C	9.50 kPa

Air Relative Humidity

63,355 %

WB Temperature

20,000 °C

b)

Equations Window

```
{Presión de saturación}
Pg=P_SAT(Water;T=25)
Humedad_relativa=0,6335
P_vapor1=Humedad_relativa*Pg
P_entrada=100
n_a=9,77*1,25*4,76
n_v1=P_vapor1*n_a/(P_entrada-P_vapor1)
n_v2=4,7+n_v1
P_vapor2=(n_v2/(n_v2+n_a))*P_entrada
{Temperatura de rocío}
T_rocio=T_SAT(Water;P=P_vapor2)
```

Solution

Units settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]

Humedad_{relativa} = 0,6335 [%]

n_a = 58,13 [kmol]

n_{v1} = 1,191 [kmol]

n_{v2} = 5,891 [kmol]

Pg = 3,169 [kPa]

P_{entrada} = 100 [kPa]

P_{vapor1} = 2,008 [kPa]

P_{vapor2} = 9,201 [kPa]

T_{rocío} = 44,17 [°C]

Calculation time = ,0 sec

a) Punto de rocío b) Datos calculados con EES para la obtención del punto de rocío

4.5.1.3 Balance de energía

b)

a)

Heat (Released or Absorbed) ENERGY

28634.729 kJ/kg fuel

kJ/kg fuel kW

$$Q_f = \sum_{\text{Products}} n_{\text{out}} h_{\text{out}}(T_{\text{out}}) - \sum_{\text{Reactants}} n_{\text{in}} h_{\text{in}}(T_{\text{in}})$$

Reactants Products

$Q_f = H_P(T_{\text{out}}, P) - H_R(T_{\text{in}}, P) = H_P(T_{\text{out}}, P) - H_P(T_{\text{ad}}, P)$

$H = H_{\text{form}} + H(T, P) - H(25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm})$

Standard Enthalpy of Formation

FUEL kJ/mol fuel kJ/kg fuel

Equations Window

"SIN EXCESO"

Products = n_CO2_2*(h_CO2_1) + n_H2O_2*(h_H2O_2) + n_SO2_2*(h_SO2_2) + n_N2_2*(h_N2_2)

Reactants = - n_O2_1*(h_O2_1) - n_N2_1*(h_N2_1) - hf_fuel

Q = Products + Reactants

Q_f = Q/Pm_fuel

Pm_fuel= 99,928

hf_fuel=2323

h_O2_1=ENTHALPY(O2;T=25)

h_N2_1=ENTHALPY(N2;T=25)

h_N2_2=ENTHALPY(N2;T=727)

h_H2O_2=ENTHALPY(H2O;T=727)

h_SO2_2=ENTHALPY(SO2;T=727)

h_CO2_1=ENTHALPY(CO2;T=727)

"n moles entrada CON EXCESO"

n_fuel = 1

n_O2_1=9,77

n_N2_1=36,73

"n moles salida"

n_N2_2=36,73

n_H2O_2=4,7

n_CO2_2=7,36

n_SO2_2=0,068

"Temperatura adiabática de llama"

Products_1 = n_CO2_2*(h_CO2_2) + n_H2O_2*(h_H2O_3) + n_SO2_2*(h_SO2_3) + n_N2_2*(h_N2_3)

Reactants_1 = - n_O2_1*(h_O2_1) - n_N2_1*(h_N2_1) - hf_fuel

Q_1 = Products_1 + Reactants_1

h_N2_3=ENTHALPY(N2;T=2206,214)

h_H2O_3=ENTHALPY(H2O;T=2206,214)

h_SO2_3=ENTHALPY(SO2;T=2206,214)

h_CO2_2=ENTHALPY(CO2;T=2206,214)

Solution

Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kmol]/[degrees]

hf_fuel = 2323 [kJ/kmol fuel]

h_CO2,1 = -360159 [kJ/kmol]

h_CO2,2 = -272908 [kJ/kmol]

h_H2O,2 = -215794 [kJ/kmol]

h_H2O,3 = -144003 [kJ/kmol]

h_N2,1 = 0 [kJ/kmol]

h_N2,2 = 21503 [kJ/kmol]

h_N2,3 = 73504 [kJ/kmol]

h_O2,1 = 0 [kJ/kmol]

h_SO2,2 = -262833 [kJ/kmol]

h_SO2,3 = -177314 [kJ/kmol]

n_CO2,2 = 7,36 [kmol]

n_fuel = 1 [kmol]

n_H2O,2 = 4,7 [kmol]

n_N2,1 = 36,73 [kmol]

n_N2,2 = 36,73 [kmol]

n_O2,1 = 9,77 [kmol]

n_SO2,2 = 0,068 [kmol]

Pm_fuel = 99,93 [kg/kmol]

Products = -2,893E+06 [kJ/kmol fuel]

Products_1 = 2323

Q = -2,895E+06 [kJ/kmol fuel]

Q_1 = -0,3906

Q_f = -28975 [kJ/kg fuel]

Reactants = -2323 [kJ/kmol fuel]

Reactants_1 = -2323

Calculation time = ,0 sec

a) Primer Principio de la Termodinámica b) Datos obtenidos con EES a partir del balance de

4.5.1.4 Balance de entropía

a)

Absolute entropy (DAF) 1.6333 kJ/kg fuel K

Eiserman et al. 1980 (coal, char, ash) (Experimental expression)

b)

Entropy Terms (kJ/kg fuel K)

Generated Entropy (S_g) 50.568

Entropy balance

$$S_g = -\frac{Q_f}{T_f} + \sum_{\text{Products}} n_{\text{out}} S_{\text{out}} - \sum_{\text{Reactants}} n_{\text{in}} S_{\text{in}}$$

27.8166 22.7515

c)

Equations Window

$$S_g = (-Q_f/P_{m_fuel}/T_f) + (s_{CO2} \cdot R \cdot \ln(Y_{CO2,1})) \cdot n_{CO2} + (s_{H2O} \cdot R \cdot \ln(Y_{H2O,1})) \cdot n_{H2O} + (s_{SO2} \cdot R \cdot \ln(Y_{SO2,1})) \cdot n_{SO2} + (s_{N2,1} \cdot R \cdot \ln(Y_{N2,1})) \cdot n_{N2,1} - (s_{N2,2} \cdot R \cdot \ln(Y_{N2,2})) \cdot n_{N2,2} - (s_{O2} \cdot R \cdot \ln(Y_{O2,1})) \cdot n_{O2,2} - (s_{fuel} \cdot P_{m_fuel})/P_{m_fuel}$$

$P_{m_fuel} = 99.996$ [Kg/Kmol]
 $Q_f = -28975$ [KJ/Kg]
 $T_3 = 727 + 273$ [K]
 $P_3 = 100$ [KPa]
 $T_2 = 25 + 273$ [K]
 $P_2 = 100$ [KPa]
 $T_f = 727 + 273$ [K]
 $R = 8.314$

"Products"

$s_{CO2} = \text{ENTROPY}(CO_2; T=T_3; P=P_3)$
 $s_{H2O} = \text{ENTROPY}(H_2O; T=T_3; P=P_3)$
 $s_{SO2} = \text{ENTROPY}(SO_2; T=T_3; P=P_3)$
 $s_{N2,1} = \text{ENTROPY}(N_2; T=T_3; P=P_3)$

$Y_{CO2,1} = n_{CO2}/(n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2,1})$
 $Y_{H2O,1} = n_{H2O}/(n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2,1})$
 $Y_{SO2,1} = n_{SO2}/(n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2,1})$
 $Y_{N2,1} = n_{N2,1}/(n_{CO2} + n_{H2O} + n_{SO2} + n_{N2,1})$
 $Y_{T,2} = Y_{CO2,1} + Y_{H2O,1} + Y_{SO2,1} + Y_{N2,1}$

$n_{CO2} = 7.36$
 $n_{H2O} = 4.7$
 $n_{SO2} = 0.068$
 $n_{N2,1} = 36.73$

"Reactivos"

$s_{fuel} = 1.6333$
 $s_{N2,2} = \text{ENTROPY}(N_2; T=T_2; P=P_2)$
 $s_{O2} = \text{ENTROPY}(O_2; T=T_2; P=P_2)$

$n_{fuel} = 1$
 $n_{N2,2} = 36.73$
 $n_{O2,2} = 9.77$

$Y_{N2,2} = n_{N2,2}/(n_{N2,2} + n_{O2,2})$
 $Y_{O2,1} = n_{O2,2}/(n_{N2,2} + n_{O2,2})$
 $Y_{T,1} = Y_{N2,2} + Y_{O2,1}$

Solution

Unit Settings: [kJ]/[K]/[kPa]/[kmol]/[degrees]

$n_{CO2} = 7.36$ [kmol]
 $n_{H2O} = 4.7$ [kmol]
 $n_{N2,2} = 36.73$ [kmol]
 $n_{SO2} = 0.068$ [kmol]
 $P_3 = 100$ [KPa]
 $Q_f = -28975$ [KJ/kg fuel]
 $s_{CO2} = 269.1$ [kJ/kmol-K]
 $S_g = 52.69$ [KJ/kg fuel K]
 $s_{N2,1} = 228.1$ [kJ/kmol-K]
 $s_{O2} = 205$ [kJ/kmol-K]
 $T_2 = 298$ [K]
 $T_f = 1000$ [K]
 $Y_{H2O,1} = 0.0962$
 $Y_{N2,2} = 0.7899$
 $Y_{SO2,1} = 0.001392$
 $Y_{T,2} = 1$

$n_{fuel} = 1$
 $n_{N2,1} = 36.73$ [kmol]
 $n_{O2,2} = 9.77$
 $P_2 = 100$ [KPa]
 $P_{m_fuel} = 100$ [Kg/Kmol]
 $R = 8.314$
 $s_{fuel} = 1.633$ [KJ/kg fuel K]
 $s_{H2O} = 232.6$ [kJ/kmol-K]
 $s_{N2,2} = 191.5$ [kJ/kmol-K]
 $s_{SO2} = 282.5$ [kJ/kmol-K]
 $T_3 = 1000$ [K]
 $Y_{CO2,1} = 0.1506$
 $Y_{N2,1} = 0.7518$
 $Y_{O2,1} = 0.2101$
 $Y_{T,1} = 1$

Calculation time = .0 sec

a) Valor de la entropía absoluta del combustible b) Segundo Principio de la Termodinámica c) Datos obtenidos con EES a partir del balance de entropía

4.5.1.5 Propiedades del combustible

a)

H/C molar ratio	O/C molar ratio
<input type="text" value="1.2671"/> mol H/mol C	<input type="text" value="0.0000"/> mol O/mol C
Carbon content	Hydrogen content
<input type="text" value="0.8840"/> kg C/kg fuel	<input type="text" value="0.0470"/> kg H/kg fuel
C/H mass ratio	N/C molar ratio
<input type="text" value="18.9583"/> kg C/kg H	<input type="text" value="0.0000"/> mol N/mol C
Oxygen content	
<input type="text" value="0.0000"/> kg O/kg fuel	

b)

Equations Window

```

n_C = C / M_C2
n_H = H / (M_H2/2)
n_S = S / M_S

M_H2 = 2
M_S = 32
M_C2 = 12

C = 88.4
H = 9.4
S = 2.2

Base_fuel = 100

{H/C molar ratio}
ratio_H_C = n_H / n_C

{C/H mass ratio}
ratio_C_H = C / (H/M_H2)

{Carbon Content}
Carbon_content = C / Base_fuel

{Hydrogen_content}
Hydrogen_content = (H/2) / Base_fuel

```

Solution

Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]

Base_{fuel} = 100 [kg]

C = 88.4 [%]

Carbon_{content} = 0.884 [kg C/kg fuel]

H = 9.4 [%]

Hydrogen_{content} = 0.047 [kg H/kg fuel]

M_{C2} = 12 [kg/kmol]

M_{H2} = 2 [kg/kmol]

M_S = 32 [kg/kmol]

n_C = 7.367 [kmol]

n_H = 9.4 [kmol]

n_S = 0.06875 [kmol]

ratio_{C,H} = 18.81 [kg C/kg H]

ratio_{H,C} = 1.276 [kmol H/kmol C]

S = 2.2 [%]

Calculation time = .0 sec

a) Contenido, y ratio molar y másico de los elementos que forman parte del combustible b) Datos obtenidos con EES del contenido y ratio molares y másicos de los elementos

a)

Air/fuel ratio (dry air)

Theoretical	Actual	AIR
Dry air	Dry air	
464.769	580.961	mol/kg fuel
13.40891	16.76114	kg/kg fuel

b)

FUEL without moisture+DRY AIR

122.000	mol/kg fuel	3.904	kg/kg fuel
---------	-------------	-------	------------

FUEL with moisture+WET AIR

122.006	mol/kg fuel	3.904	kg/kg fuel
---------	-------------	-------	------------

Reactants (fuel + dry air)

17.97564	kg/kg fuel
----------	------------

(Assume 1 kg fuel is being combusted)

c)

Equations Window

```

C = 88,4
H = 9,4
S = 2,2
n_C = C/M_C2
n_H = H/(M_H2/2)
n_S = S/M_S
n_O2 = 2,445
M_O2 = 32
M_N2 = 28
M_C2 = 12
M_H2 = 2
M_S = 32
Aire_N = 79
Aire_O = 21
Base_fuel = 100
LAMBDA = 1,25

{Air/Fuel ratio (theoretical dry air)}

"Requisito de O2 para una combustión completa"
Req_esteq_O2 = n_C + (n_H/4) + n_S
N_entrando_O = (Aire_N/Aire_O)*Req_esteq_O2

"Requerimiento total teórico de aire seco para una combustión completa"
Req_AireSeco = (Req_esteq_O2*M_O2) + (N_entrando_O*M_N2)
Ratio_Theoretical_Air = Req_AireSeco/Base_fuel

"Requerimiento total actual de aire seco para una combustión completa"
Ratio_Actual_Air = Ratio_Theoretical_Air * LAMBDA

{Fuel without moisture + Dry air}
Fuel_DRY_AIR_mass = (((Req_esteq_O2 + n_O2)*M_O2)/Base_fuel)
Fuel_DRY_AIR_molar = (((n_O2 + Req_esteq_O2)*1000)/Base_fuel)

{Reactants (fuel + dry air)}
Reactants = ((Base_fuel + (Req_esteq_O2 * (Aire_N/Aire_O)* M_N2 + Req_esteq_O2 * M_O2)) / Base_fuel) * LAMBDA
  
```

Solution

Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]

Aire_N = 79 [%]
Aire_O = 21 [%]
Base_{fuel} = 100 [kg]
C = 88.4 [%]

Fuel_{DRY AIR mass} = 3.914 [kg/kg fuel]
Fuel_{DRY AIR molar} = 122.3 [mol/ kg fuel]

H = 9.4 [%]
Λ = 1.25
M_{C2} = 12 [kg/kmol]
M_{H2} = 2 [kg/kmol]
M_{N2} = 28 [kg/kmol]
M_{O2} = 32 [kg/kmol]
M_S = 32 [kg/kmol]
n_C = 7.367 [kmol]
N_{entrando,O} = 36.81 [kmol]
n_H = 9.4 [kmol]
n_{O2} = 2.445
n_S = 0.06875 [kmol]

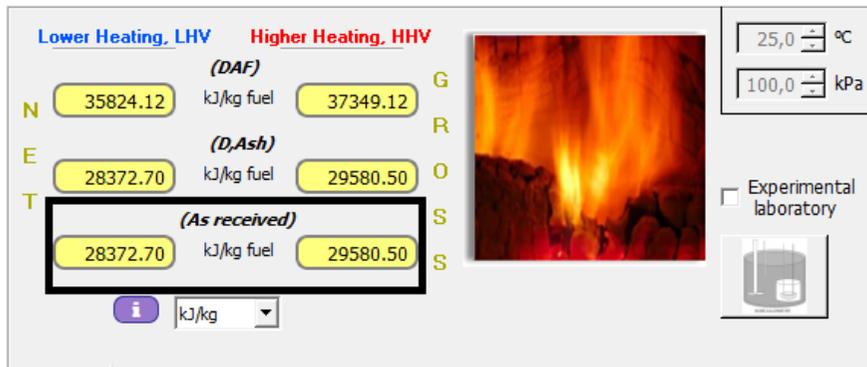
Ratio_{Actual Air} = 16.8 [kg/kg fuel]
Ratio_{Theoretical Air} = 13.44 [kg/ kg fuel]
Reactants = 18.05 [kg/kg fuel]
Req_{AireSeco} = 1344 [kg]
Req_{esteq,O2} = 9.785 [kmol]
S = 2.2 [%]

a) Relación aire combustible (teórico y actual) b) Composición del combustible con y sin humedad c) Datos obtenidos con EES

4.5.2 Resultados del caso segundo

4.5.2.1 Poder calorífico, eficiencia de combustión y capacidad calorífica

a)



b)

(Reference state: $T_0=25\text{ }^\circ\text{C}$ and $P_0=100\text{ kPa}$)

Combustion Efficiency

$$\eta_{\text{comb}} = \frac{Q_f(T_0)}{\text{LHV}}$$

0.948635 % (DAF) (Incomplete Combustion Loss)
(100% for complete combustion)

Lower Heating, LHV (energy balance) 35704.98 kJ/kg fuel
 $Q_f(T_0)$ -338.71 kJ/kg fuel

c)

Equations Window

C = 67,2 [%]
H = 5,5 [%]
S = 0,4 [%]
O = 6,1 [%]
Ash = 20,8 [%]
moisture = 2,6 [%]

"Experimental Correlation: Dulong (exp)"

$$\text{HHV}_1 = (0,3383 * C + 1,443 * (H - O/8) + 0,0942 * S) * 1000 \text{ \{kJ/Kg\}}$$

$$\text{LHV} = \text{HHV}_1 - (2501,4 * (\text{moisture}/100) + 22610 * (H/100))$$

"Experimental Correlation: Strache and Lant (1924)"

$$\text{HHV}_2 = (0,3406 * C + 1,4324 * H - 0,1532 * O + 0,1047 * S) * 1000 \text{ \{kJ/Kg\}}$$

"Experimental Correlation: Schuster (1931)"

$$\text{HHV}_3 = (0,3391 * C + 1,4337 * H + 0,0931 * S - 0,1273 * O) * 1000 \text{ \{kJ/Kg\}}$$

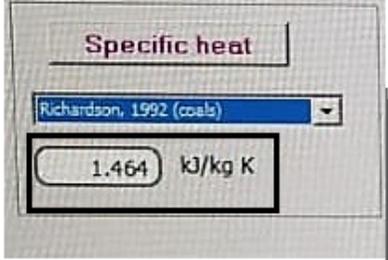
Solution

Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]

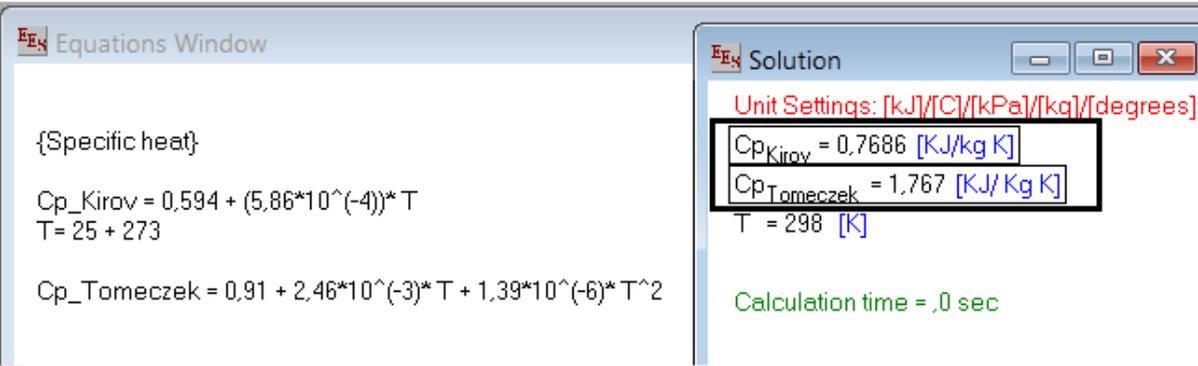
Ash = 20,8 [%] C = 67,2 [%]
H = 5,5 [%] HHV₁ = 29608 [kJ/Kg]
HHV₂ = 29874 [kJ/Kg] HHV₃ = 29934 [kJ/Kg]
LHV = 28299 [kJ/kg] moisture = 2,6 [%]
O = 6,1 [%] S = 0,4 [%]

Calculation time = ,0 sec

a) Poder calorífico superior e inferior b) Eficiencia de combustión c) Datos obtenidos con EES del HHV y LHV empleando distintas correlaciones

a) 

b) 

c) 

a) y b) Capacidades caloríficas obtenidas de las correlaciones experimentales de Kirov y Richardson c) Datos obtenidos con EES de las capacidades caloríficas para las correlaciones del apartado a) y b)

4.5.2.2 Propiedades y composición de las cenizas

a)

	Mass ratio %
SiO ₂	54,0600
Al ₂ O ₃	23,1800
Fe ₂ O ₃	6,8500
CaO	6,5700
MgO	1,8300
TiO ₂	1,0500
Na ₂ O	0,8200
K ₂ O	1,6000
SO ₃	3,5400
P ₂ O ₅	0,5000
Others	0,0000

b)

Fusion temperatures

	Oxidising	Reducing
Initial deformation T ^a	1369.54 °C	1333.31
Softening T ^a	1398.08 °C	1358.50
Hemisphere T ^a	1408.39 °C	1369.32
Flow T ^a	1428.27 °C	1393.58

FOULING PROPENSITY OF COAL ASH

Attig & Duzy (U.S.) , Rb/a %Na2O in coal

Fouling index: 0.213 **MEDIUM**

SLAGGING PROPENSITY OF COAL ASH

Attig & Duzy U.S.(for bituminous ashes)

Slagging index: 0.104 **LOW**

Viscosity (at 1426 °C)

528.471 Poise

Multi-Viscosity Index: 0.819

Reid & Cohen, 1944

Critical viscosity T^a: 1499.09 °C

Liquidus T^a: 1561.32 °C

Thermal conductivity

Magdziarza et al. (biomass)

0.183 W/m K

Cancel OK

c)

```

[ASH: Properties]
Slagging_Index = (B_A) *S
Fouling_Index = (B_A)* Na2O
"Silica ratio"
Silica_ratio = (SiO2*100)/( SiO2 + Fe2O3 +CaO + MgO)
"Silica / Alumina ratio"
Ratio_Silica_Alumina = SiO2/ Al2O3
"Base/acid ratio"
(B_A) = (Fe2O3 + CaO + MgO + K2O + Na2O) / (SiO2 + TiO2 + Al2O3)
"Base-to-acid ratio"
(B_A_P) = (Fe2O3 + CaO + MgO + K2O + Na2O+ P2O5) / (SiO2 + TiO2 + Al2O3)
"Critical viscosity Ta"
T_cv = 1385,44 + 74,1*B_A
"Total base oxide"
Total_base_oxide = Fe2O3 + CaO + MgO + K2O + SO3
"Total acid oxide"
Total_acid_oxide = SiO2 + Al2O3 + TiO2
"Hoy et al. (1965)"
log10(viscosity) = 4,468 * (X)^2 + ((1,265*10^4)/T) - 7,44
T = 1426 + 273
X = SiO2 / (SiO2 + Fe2O3 + CaO + MgO)
    
```

Solution	
Unit Settings: [kJ]/[C]/[kPa]/[kg]/[degrees]	
Al2O3 = 23.18 [%]	B _A = 0.2257 [%]
B _{A,P} = 0.2321 [%]	CaO = 6.57 [%]
Fe2O3 = 6.85 [%]	Fouling _{Index} = 0.1851
K2O = 1.6 [%]	MgO = 1.83 [%]
Na2O = 0.82 [%]	P2O5 = 0.5 [%]
Ratio _{Silica Alumina} = 2.332 [%]	S = 0.4 [%]
Silica _{ratio} = 78 [%]	SiO2 = 54.06 [%]
Slagging _{Index} = 0.09028	SO3 = 3.54 [%]
T = 1699	TiO2 = 1.05 [%]
Total _{acid oxide} = 78.29 [%]	Total _{base oxide} = 20.39 [%]
T _{cv} = 1402 [°C]	viscosity = 529.3 [Poise]
X = 0.78	

a) Composición de las cenizas b) Propiedades de las cenizas c) Datos obtenidos con EES de las propiedades de las cenizas



4.6 Gráficas bajo EES

4.6.1 Concentración de gases en función del coeficiente de exceso de aire

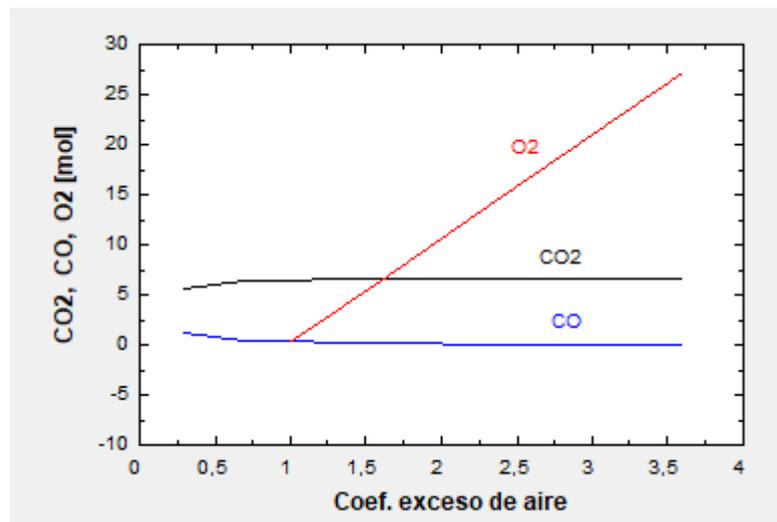


Ilustración 11: Concentración de gases en función del exceso de aire

La grafica muestra en términos porcentuales la relación de moles estequiométricos de CO , CO_2 y O_2 frente al coeficiente de exceso de aire (λ). Se aprecia una disminución de moles de CO cuanto mayor es el valor de λ . Esta variación está relacionada con la mejora de la combustión, haciéndola completa, es decir, formando cada vez mayor cantidad de dióxido de carbono (CO_2) y menor cantidad de monóxido de carbono (CO), es decir, a medida que el coeficiente de exceso de aire se incrementa, el porcentaje de oxígeno aumentará, por lo que existirá un mayor contenido de oxígeno para reaccionar y por lo tanto un menor contenido en la concentración de monóxido de carbono.



4.6.2 Temperatura de salida de los gases de combustión en función del coeficiente de exceso de aire

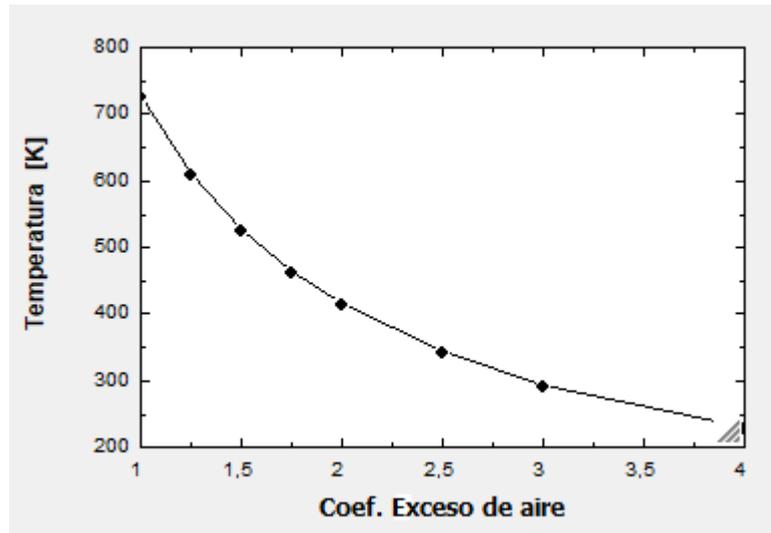


Ilustración 12: Temperatura de salida de los gases de combustión en función del exceso de aire

Esta gráfica representa la temperatura de salida de los gases de combustión frente al coeficiente de exceso de aire para un calor de combustión constante. Por tanto, rigiéndonos por la ecuación del calor específico (*cantidad de calor que debe suministrarse a una unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para aumentar la temperatura en una unidad*):

$$Q = c_p m \Delta T$$

De esta manera, con el aumento de masa de aire, parte de la energía liberada por el calor de combustión es absorbida por la masa de aire que no ha intervenido en el proceso de combustión, produciendo una disminución de la temperatura de los gases de combustión.



4.6.3 Entropía generada en función del coeficiente de exceso de aire

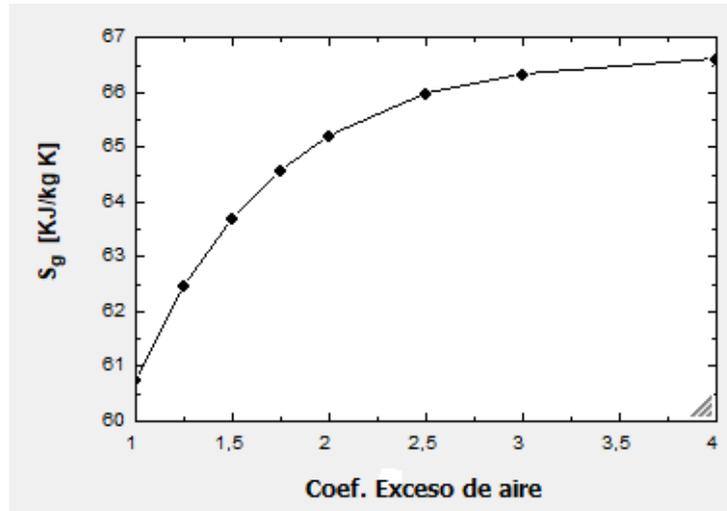


Ilustración 13: Entropía generada en función del exceso de aire

La Ilustración 13 muestra la entropía generada en función del coeficiente de exceso de aire. Rigiéndonos por el segundo principio de la termodinámica, se ha comprobado que al aumentar el coeficiente de exceso de aire, aumenta el número de moles tanto en los reactivos como en los productos, dando lugar al aumento de la entropía generada.

$$\sum_P n\bar{s} - \sum_R n\bar{s} = \frac{1}{n_c} \int \frac{\partial Q}{T} + \frac{S_g}{n_c}$$

Así mismo, se comprueba que se trata de un proceso internamente reversible ya que la entropía generada para el sistema estudiado es siempre mayor que cero.

$$S_g \begin{cases} > 0 \text{ proceso internamente irreversible} \\ = 0 \text{ proceso internamente reversible} \end{cases}$$



4.6.4 Eficiencia de la combustión en función del calor la reacción

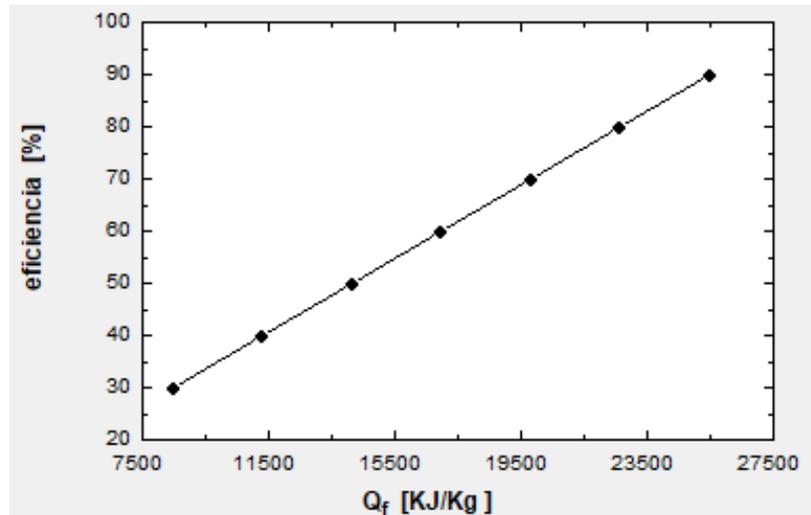


Ilustración 14: Eficiencia de la combustión en función del calor de la reacción

La eficiencia de combustión es una medida de la eficacia con la que la energía del combustible se convierte en energía útil (por ejemplo, para crear vapor). La eficiencia de la combustión se determina restando el contenido de calor de los gases de escape, expresado como un porcentaje del poder calorífico del combustible, del potencial total de calor del combustible, o el 100% como se muestra en la fórmula siguiente.

$$\text{Eficiencia de combustión (\%)} = (\text{calor de la chimenea} / \text{valor calorífico del combustible}) * 100$$

Mantener la eficiencia del sistema de combustión es una necesidad recurrente en las industrias. Esta necesidad radica en reducir los tiempos de inactividad, así como alargar la vida del equipo, a la vez que su seguridad es óptima.

De esta manera, en la Ilustración 14 podemos comprobar la existencia de una pendiente lineal. Por lo tanto, a medida que la eficiencia aumenta, el calor aumenta. Por el contrario, siguiendo la ecuación de la recta ($y = mx + n$) determinamos que conforme aumenta la eficiencia, disminuye el poder calorífico debido a que son inversamente proporcionales.



4.6.5 Poder calorífico en función de la viscosidad cinemática

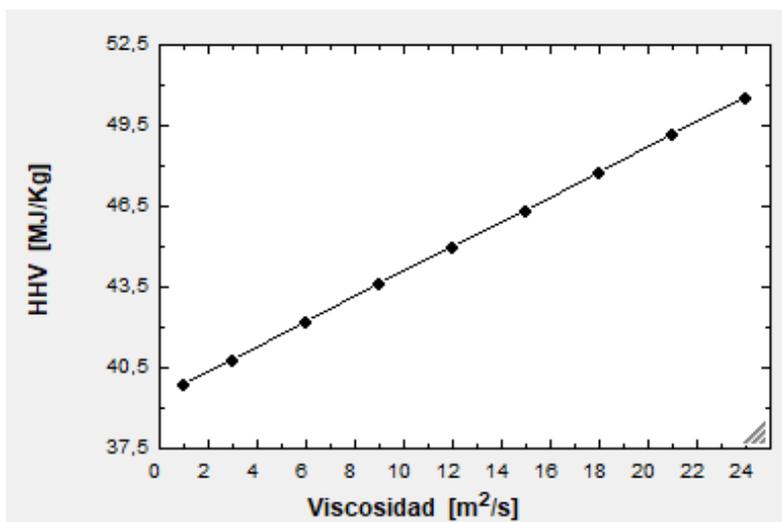


Ilustración 15: Poder calorífico en función de la viscosidad cinemática

El poder calorífico en función de la viscosidad cinemática ha sido obtenido a partir del modelo de Lewis – Squire:

$$\text{HHV} = (0,465 \cdot \text{Viscosidad cinemática}) + 39,45$$

Como se puede observar, se trata de una ecuación lineal, donde el resultado evidencia una relación directa entre la viscosidad cinemática y el poder calorífico, de tal manera que, a mayor viscosidad, mayor poder calorífico.



4.6.6 Poder Calorífico en función de la humedad

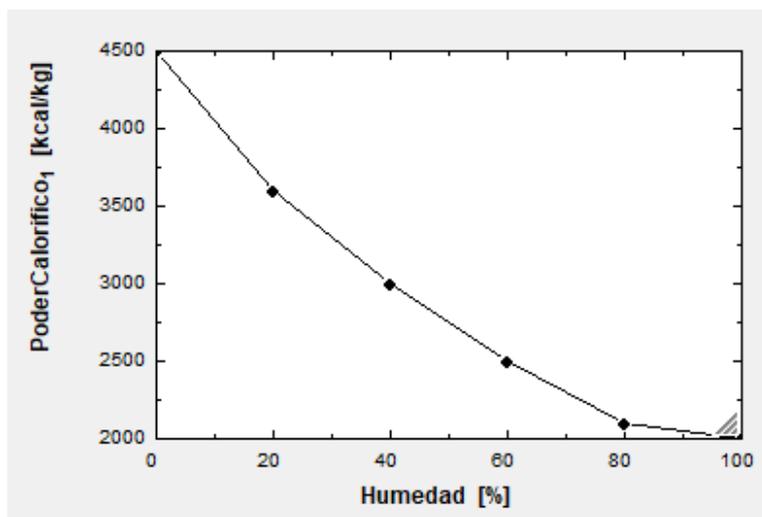


Ilustración 16: Poder Calorífico en función de la humedad

La gráfica perteneciente a la Ilustración 16 representa el poder calorífico en función de la humedad. Los porcentajes de humedad que se encuentran presentes en el combustible influyen de manera significativa en el poder calorífico, pues, cuanto mayor es el poder calorífico de un gas, menor es el porcentaje de humedad, por lo que se hará necesario una cantidad menor de masa para generar una determinada cantidad de energía de combustión. Por el contrario, a menor poder calorífico, la cantidad requerida será mayor. Así mismo, un poder calorífico alto se traduce en menor costo de operación del proceso en cuestión.



4.6.7 Densidad de vapor de agua en función de la temperatura

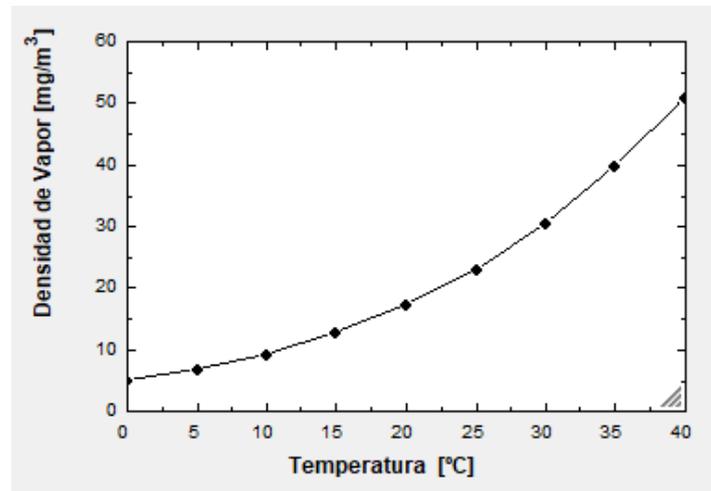


Ilustración 17: Densidad de vapor de agua en función de la temperatura

La densidad de vapor de agua está ligada a la temperatura, de tal manera, podemos apreciar que a medida que incrementamos el valor de la temperatura, aumentamos la densidad de vapor. A su vez, y partiendo de la ecuación donde la humedad relativa es igual al cociente de la densidad de vapor de agua entre la densidad de vapor de agua de saturación, se comprueba que, cuando aumenta la temperatura, aumenta la densidad de vapor de agua, y, por tanto, la humedad relativa.



4.6.8 Presión de vapor en función de la temperatura

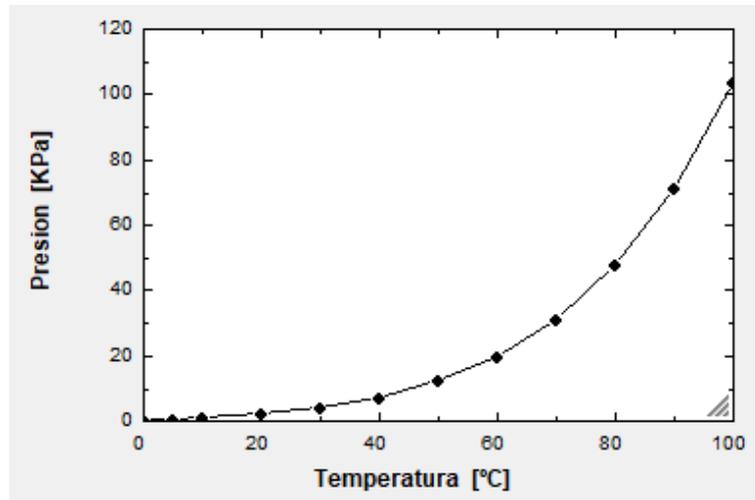


Ilustración 18: Presión de vapor en función de la temperatura

En dicha gráfica podemos observar la relación exponencial existente entre la presión de vapor de agua con respecto a la temperatura. A medida que se produce un incremento de presión de vapor (*presión para un valor de temperatura dado a partir de la cual la fase líquida y el vapor permanecen en equilibrio*), aumenta la temperatura.



4.6.9 Factor Fouling y Factor Slagging

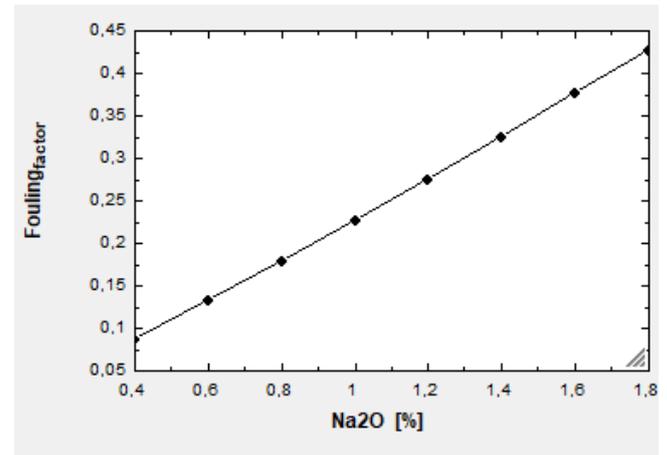
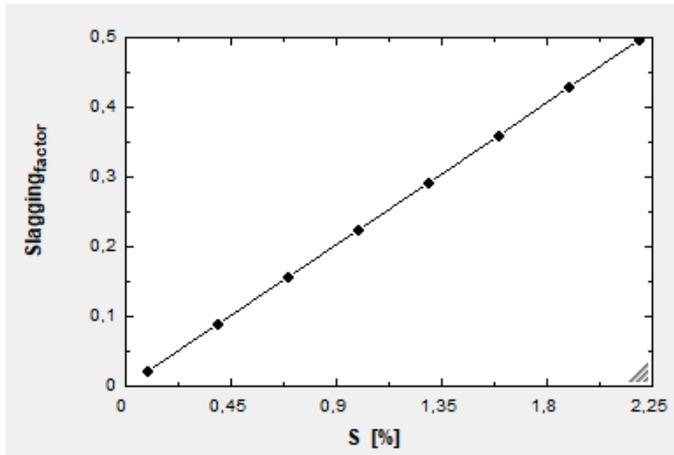


Ilustración 20: Factor Slagging en función de la cantidad de azufre Ilustración 19: Factor Fouling en función de la cantidad de Na₂O

En las Ilustraciones 19 y 20 se representan el factor fouling y slagging en función de la cantidad de Na₂O y azufre. En ambas gráficas podemos observar que, a medida que aumenta la cantidad de Na₂O o de azufre (S), aumentan el factor fouling o slagging, cumpliendo así su relación directa. Dicha relación se determina por las siguientes ecuaciones:

$$\text{Factor Slagging} = B/A * S$$

$$\text{Factor Fouling} = B/A * Na_2O$$

Ambos factores pueden clasificarse de la siguiente manera: Low, Medium, High, Severe.

Con respecto al factor fouling, decimos que se encuentra en estado “Low” si el factor es menor que 0,2, “Medium” si se encuentra entre 0,2 y 0,5, “High” si está entre 0,5 y 1, y “Severe” si es mayor que uno. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro, mayor será la formación de depósitos cementados en forma de incrustaciones.

Hablamos de “Low” para el factor Slagging cuando se encuentra por debajo de 0,6, una vez lo supere, se encontrará en la siguiente categoría (medium), cumpliéndose un rango entre 0,6 y 2. Entre 2 y 2,6 será “High” y mayor que 2,6 se cumplirá el estado “Severe”. Cuanto mayor sea el valor de este parámetro, mayor será la formación de escoria.



4.7 Comparativa termodinámica de la biomasa frente al carbón

Los datos recogidos en las tablas siguientes han sido obtenidos a partir del software *Thermo Combustion* y otras fuentes (ref. [35]). Éstas muestran los análisis próximos y últimos de distintos carbones y biomásas, así como la relación materia volátil-carbón fijo, poder calorífico superior, densidad aparente y densidad energética.

Las diferencias principales entre la biomasa y el carbón son; contenido energético, contenido de materia volátil y oxígeno, cenizas, y contenido de azufre. El contenido energético de la biomasa es menor, su contenido en volátiles y oxígeno es mayor, y su contenido en cenizas es menor que en el carbón. A su vez, el contenido de azufre en la biomasa se suele considerar despreciable.

	Análisis próximo (%)			Análisis último (%)						PCS (KJ/kg)	Densidad energética (GJ/m ³)	Ratio MV/CF
	Cenizas	Materia volátil	Carbón fijo	C	H	N	S	Cl	O			
Lignito	5,1	52,11	42,83	65,9	4,98	0,69	0,39	(-)	23	25256	18,94	1,21
Antracita	8,25	34,7	57,1	72,48	5,64	1,28	0,94	0,13	11,1	30239	25,71	0,60
Carbón	34,5	28,01	37,59	47,85	3	0,73	5,08	0,13	8,77	24492	19,59	0,74

Tabla 4: Análisis último y próximo de varios carbones

	Análisis próximo (%)			Análisis último (%)						PCS (KJ/kg)	Densidad energética (GJ/m ³)	Ratio MV/CF
	Cenizas	Materia volátil	Carbón fijo	C	H	N	S	Cl	O			
Residuos de madera	0,2	55,1	14,5	45,63	5,61	0,092	0,055	0,009	40,57	20347	10,17	3,8
Cáscara de almendra	3,29	76	20,71	49,3	5,97	0,76	0,04	0,01	40,63	19564	13,47	3,67
Hueso de oliva	1,72	82	16,28	52,8	6,69	0,45	0,05	0,04	38,25	21726	14,34	5,04
Serrín	0,4	84,4	15,2	51,3	6,3	0,12	0,02	0,07	42	20482	10,92	5,55

Tabla 5: Análisis último y próximo de varias biomásas



Contenido de materia volátil. Existe una diferencia significativa entre el contenido de materia volátil del carbón y la biomasa. Podemos observar en las Tablas 4 y 5 que, para el caso del carbón, el contenido es entorno al 30%, notablemente menor que en la biomasa, cuyo contenido en materia volátil supera el 70%. Dicha diferencia repercute en gran medida en el proceso de combustión. Así mismo, un mayor contenido de materia volátil se traduce en una mayor relación materia volátil-carbón fijo. Se observa en las tablas que para el caso del carbón la relación MV/CF posee valores entorno a la unidad, a diferencia de la biomasa, la cual tiene valores de hasta 5. Así mismo, cuanto mayor sea el ratio MV/CF, más rápido será el proceso de combustión. El tamaño de partícula y la temperatura de combustión también son factores que influyen sobre la volatilidad.

Densidad energética (KJ/m^3). La densidad de energía ha sido obtenida como el cociente del poder calorífico (KJ/kg) entre la inversa de la densidad aparente (Kg/m^3). Tanto los valores del poder calorífico como la densidad generalmente son menores en la biomasa, así mismo, la densidad energética también lo será. Este hecho implica que, para abastecer la misma cantidad de energía, será necesario una mayor cantidad de combustible y, por consiguiente, el aumento de volumen.

Contenido de oxígeno, azufre y nitrógeno. Como se observa en las Tablas 4 y 5, la necesidad de aire será mayor para el carbón que para la biomasa, debido a su menor contenido en oxígeno.

A su vez, a partir del contenido de azufre y nitrógeno se forma emisiones de SO_2 y NO_x , los cuales contribuyen de manera significativa en el efecto invernadero. Para el caso de la biomasa, estas emisiones serán menores, lo que da lugar a la mejora del medio ambiente y por tanto al bienestar de nuestro planeta.

Contenido en cenizas. A partir de los datos obtenidos en ambas tablas, se observa que el contenido en cenizas es menor para la biomasa, esto se traduce de manera positiva pues, los índices slagging y fouling (explicados anteriormente) serán menores, dando lugar a una disminución de la formación de escoria e incrustaciones. Además, el contenido de cenizas repercute de manera notable en la disminución de transferencia de calor y, por consiguiente, a pérdidas de rendimiento, así como el aumento de los costes de operación.

	Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando <i>Thermo Combustion</i>
	Universidad Politécnica de Cartagena

5 BIODIESEL

5.1 Introducción

La sociedad de hoy en día evoluciona de forma continua con el fin de la mejora en la vida diaria, así mismo, la energía será necesaria para llegar a obtener todos aquellos avances tecnológicos que deseamos.

Una de las fuentes más importantes de energía es obtenida a partir de los combustibles resultantes del petróleo, sin embargo, se prevé que a medida que avance el tiempo la combustión de dichos combustibles fósiles se reduzca. Esto se debe a la liberación de gran cantidad de sustancias contaminantes, las cuales afectan de manera considerada al ecosistema. La conciencia de la tecnología de producción más limpia está aumentando a nivel mundial. La necesidad de una sustitución a los combustibles fósiles ha provocado una extensa investigación en los últimos años. Es por ello, que se ha apostado por aquellos combustibles derivados de plantas, energía solar y más como una elección esperanzadora y favorable para el clima y el ecosistema. De esta manera, nos centramos en el biodiesel como resultado de la imprescindibilidad de un combustible limpio.

5.2 Definición

El biodiesel es un combustible líquido renovable que reemplaza combustibles derivados del petróleo. El biodiesel tiene un origen biológico, es decir, es obtenido a partir de recursos renovables tales como aceites vegetales y/o grasas animales que son sometidos a procesos industriales.

El biodiesel suele combinarse con diésel (el cual procede del petróleo). Dicho combustible se puede utilizar en su estado más puro (B100), es decir, cuando existe un 100% de biodiésel. Sin embargo, dependiendo de las cantidades de la mezcla, es decir, del porcentaje de biodiésel que se encuentra presente en dicha mezcla, hablamos de B50, B20, etc.

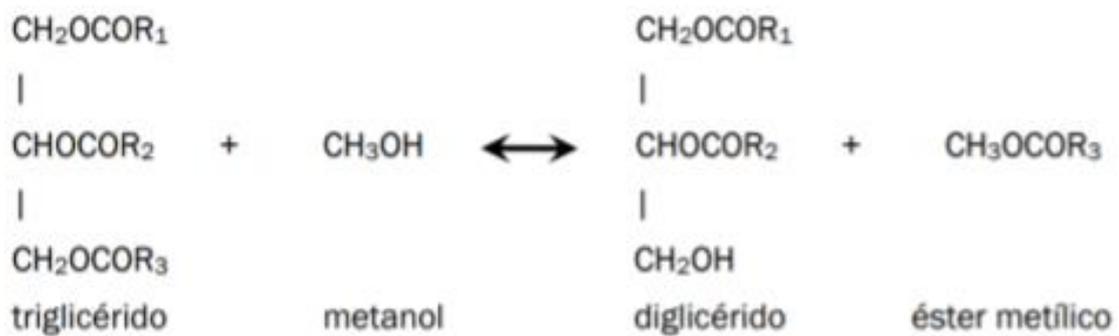
5.3 Obtención del biodiesel

En cuanto a su composición, un aceite queda definido por los triglicéridos, que a su vez son una mezcla de ésteres que comprenden tres ácidos grasos y una molécula de glicerol. La obtención se puede hacer por medio de la transesterificación, en presencia de etanol o metanol (suele ser en presencia de metanol debido a que este alcohol, a diferencia de otros, es de cadena corta, y por tanto más económico), los ésteres reaccionan para dar lugar a los ésteres mono-alquílicos, los cuales son conocidos como biodiesel. Dicha reacción es lenta por lo que se hace necesaria la presencia de un catalizador (NaOH, KOH, etc.)

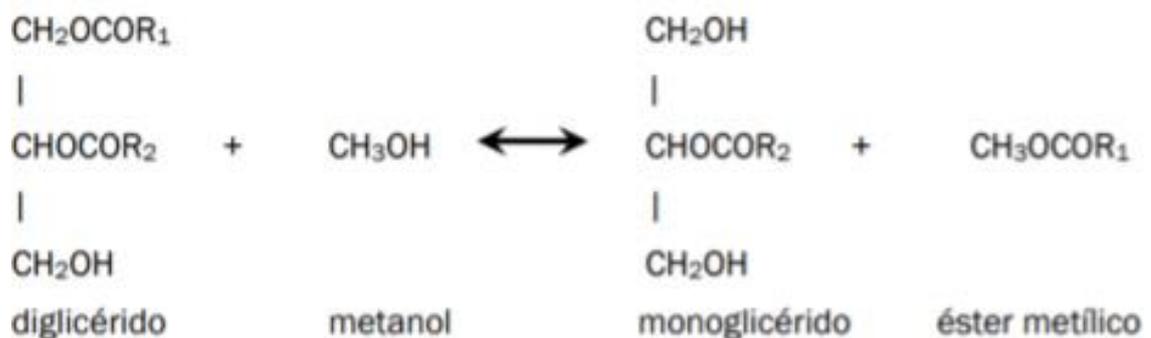
La reacción principal de transesterificación se compone de tres sub-reacciones. Dichas reacciones transcurren de manera consecutiva. En la primera reacción, el triglicérido es transformado en diglicérido, produciéndose a su vez un éster.



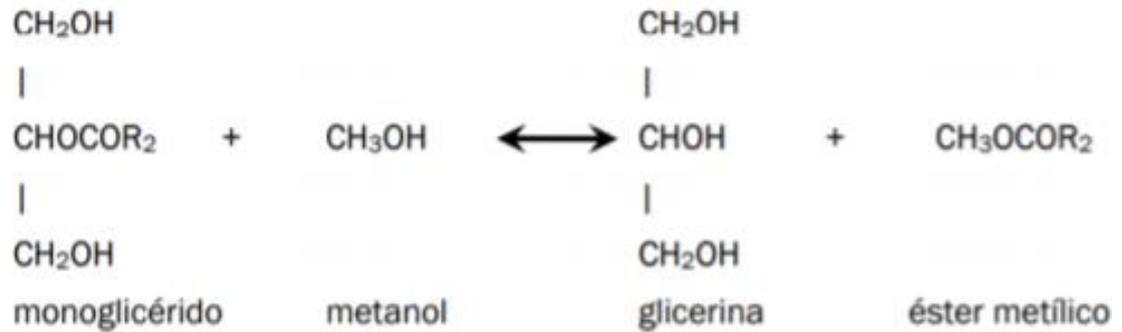
De tal manera, podemos concluir que los ésteres grasos se fabrican actualmente mediante la transesterificación de triglicéridos con alcoholes ligeros. Los triglicéridos se encuentran en aceites vegetales y grasas animales, más generalmente conocidas como lípidos. La reacción de transesterificación tiene lugar en presencia de un catalizador, ácido o base adecuados. El éster graso se libera simultáneamente con la reformación del grupo OH en glicerol. La reacción principal comentada anteriormente está controlada por el equilibrio químico y se expresa en las siguientes reacciones:



A continuación el diglicérido obtenido en la primera reacción es convertido en un monoglicérido, dando lugar a la obtención de un nuevo éster.



Finalmente, el monoglicérido es convertido a glicerol, produciéndose a su vez la formación de un éster metílico.



En la conversión completa de los intermedios, la reacción global de transesterificación es:

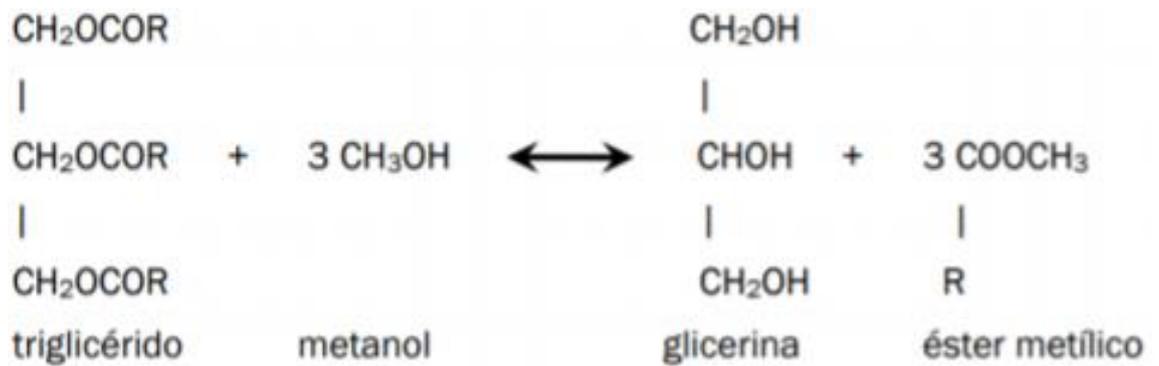


Ilustración 21: Proceso de transesterificación general

5.4 Tipos de biodiésel

En la actualidad se encuentra presente una distinción que a lo largo del tiempo ha ido surgiendo debido al desarrollo de las materias primas, produciéndose una agrupación de varios tipos de biodiesel (se usa también para los biocombustibles) en relación a su origen.

Para ello, los tipos de biodiesel se clasifican en tres generaciones distintas.

- Biodiesel de primera generación: El biodiesel de primera generación es obtenido con materia prima vegetal, como puede ser la soja o el maíz, la cual puede servir de alimento tanto para animales como para humanos. Una de sus principales ventajas reside en que este tipo de materia prima es un cultivo que está ampliamente extendido, teniendo así una fácil obtención.
- Biodiesel de segunda generación: Este tipo de biodiésel surgió como una sustitución al uso de todos los aceites convencionales como materia prima, dando uso de materiales biodegradables procedentes de la industria, agricultura, actividad forestal, etc.
- Biodiesel de tercera generación: Estos biocombustibles surgieron gracias a la investigación de materias primas nuevas para que proporcionaran un mayor rendimiento y potencial energético. Generalmente esta búsqueda se ha centralizado en la obtención de microalgas como materia prima.

Dicha mejora de rendimiento se debe a que la cantidad de aceite en relación con su masa es mucho mayor. No obstante, este biocombustible tiene un punto negativo en cuanto a la condiciones que requiere de temperatura, uso de fertilizantes y costes de producción elevados.

5.5 Propiedades

5.5.1 Número de cetano

La característica de combustión más importante es el índice de cetano (CN). El número de cetano (CN) hace mención a la calidad de combustión del combustible, siendo a su vez una medida de la autoignición del combustible. El biodiesel está formado principalmente por hidrocarburos de cadena larga, siendo el número de cetano más alto que el diésel.

El número de cetano de FAME (éster metílico de ácido graso) varía con la cantidad de insaturados. De tal manera que, el índice de CN produce un aumento en la longitud de la cadena, pero disminuye con la insaturación del éster graso y, como resultado, depende de la composición de la materia prima. El aumento de la cantidad de insaturados da lugar al aumento del número de cetano. Por tanto, cuanto mayor es el valor del número de cetano, la combustión será de mejor calidad, produciéndose una reducción en cuanto a la ignición.

	Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando <i>Thermo Combustion</i>
	Universidad Politécnica de Cartagena

5.5.2 Viscosidad cinemática (40°C)

La viscosidad se define como la medida de resistencia al flujo de un determinado líquido. Esto es debido a la fricción interna que ocurre en una parte de un fluido que se mueve sobre otra. La viscosidad es una propiedad crítica, ya que afecta el comportamiento de la inyección de combustible.

En general, una mayor viscosidad conduce a una peor atomización del combustible (proceso previo a la combustión de un combustible líquido, que consiste en pulverizar éste en partículas de diámetro lo más pequeño posible), causando una mala combustión en el motor y, por tanto, depósitos en el mismo, además de una vaporización más pobre. Esto conduce a una combustión más pobre en general, mayores depósitos y emisiones. La viscosidad del biodiesel es típicamente más alta que el del diésel de petróleo.

5.5.3 Densidad

La relación aire-combustible y el contenido de energía dentro de la cámara de combustión están influenciados por la densidad del combustible. En términos generales, los valores de densidad de los biodiesel son más altos que las del diésel de petróleo, por lo que produce un aumento de la densidad de la mezcla. La densidad de FAME (éster metílico de ácido graso) se ve repercutida por el grado de insaturación, de tal manera que, a mayor grado de insaturación, mayor densidad. Otra de las propiedades que también se ve perjudicada por la longitud de la cadena es la densidad, cuanto mayor es la longitud de la cadena, menor es la densidad del combustible.

5.5.4 Índice de acidez

Suministra una cantidad del número ácidos grasos libres que forman parte del combustible. Cuando el valor del índice de acidez supera el valor límite puede dar lugar a corrosiones.

5.5.5 Índice de yodo

Por cada molécula de yodo, se produce una reacción con un doble enlace carbono – carbono. Es por ello, que dicha propiedad se usa para la medición del nivel de insaturación (dobles enlaces) en lípidos.

5.5.6 Punto de enturbiamiento, punto de fluidez y punto de obturación del filtro frío

Los combustibles derivados del diésel que se encuentran a bajas temperaturas dan lugar al proceso físico denominado cristalización. Dicha cristalización se encuentra presente en las parafinas que tienen un alto peso molecular (C18-C30). Dos parámetros importantes para aplicaciones de baja temperatura de un combustible son el punto de enturbiamiento (CP) y el punto de fluidez (PP).

El punto de enturbiamiento se define como la temperatura a partir de la cual aparece una nube formada por cristales de parafina en un líquido cuando éste se enfría. La cera del diésel o la biocera del biodiésel adquieren un aspecto turbio, dando lugar a taponamientos en orificios o filtros.

El punto de fluidez (PP) se define como la temperatura a la cual, la cantidad presente de cera que se obtiene de la solución es adecuada para gelificar el combustible. El biodiésel tiene mayor punto de enturbiamiento y punto de fluidez que el diésel convencional.

	Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando <i>Thermo Combustion</i>
	Universidad Politécnica de Cartagena

El punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) es la temperatura más alta a partir de la cual se interrumpe el paso en un tiempo determinado, de un volumen dado de combustible por un equipo de filtración, después de haberlo enfriado en condiciones normalizadas.

5.5.7 Punto de inflamación

Esta propiedad se define como la temperatura por encima de la cual el combustible se encenderá cuando se exponga a una chispa.

El punto de inflamación está inversamente relacionado con la volatilidad (tendencia que tiene un líquido a evaporarse) del combustible. Las especificaciones de biocombustible para el punto de inflamación están destinadas a proteger contra contaminación por impurezas altamente volátiles, principalmente el exceso de metanol que queda después de los procesos de extracción del producto.

5.5.8 Estabilidad a la oxidación

Este parámetro es fundamental cuando el biodiesel se oxida, pues la oxidación da lugar al aumento en el número de sedimentos y depósitos, es por ello que se necesitara mitigar la oxidación para que no se produzca una acumulación en cuanto a sedimentos/depósitos.

En general, el biodiesel tiene una oxidación mayor que el diésel convencional.

5.5.9 Mono-/Di-/Triglicéridos

El biodiésel presenta una formación de coque más pronunciada que el diésel convencional. Por esta razón, el contenido de mono, di y triglicéridos debe mantenerse por debajo del 0,4% en peso.

5.5.10 Poder calorífico

Debido a su alto contenido de oxígeno, el biodiesel tiene valores de energía de masa más bajos que el diésel de petróleo. Como el carbono del ácido graso aumenta la cadena (para un nivel de insaturación constante) la fracción de masa de oxígeno disminuye, por lo que aumenta el poder calorífico.

5.6 Normativa

El biodiesel debe cumplir una serie de parámetros, de tal manera que sus propiedades queden entre unos valores mínimos y máximos, para así poder asegurar la calidad y seguridad del combustible biodiésel.

Por ello, se muestran dos normativas (entre otras), de las más utilizadas actualmente. La primera normativa pertenece a la Unión Europea (EN-14214) y la segunda a Estados Unidos (ASTM D6751-09). Dichas normativas recogen todas aquellas características que el biodiesel debe cumplir.

- Normativa **EN-14214**

Propiedad	Mínimo	Máximo	Unidades
Densidad (15°C)	860	900	kg/m ³
Número de cetano	51	-	
Punto de inflamación	101	-	°C
Índice de acidez	-	0.5	mg KOH/g
Viscosidad cinemática	3.5	5	mm ² /s
Estabilidad de oxidación	6	-	horas
Índice de yodo	-	120	g I ₂ /100g
Glicerina total	-	0.25	%masa
Mono-/Di-/Triglicéridos	-	0.4/0.4/0.4	%masa
Punto de obturación del filtro frío	-10	-20	°C
Contenido de metanol	-	0.20	%(m/m)

Tabla 6: Normativa EN-14214

- Normativa ASTM D6751-09

Propiedad	Mínimo	Máximo	Unidades
Número de cetano	47	-	-
Punto de inflamación	93	-	°C
Viscosidad cinemática	1.9	6	mm ² /s
Estabilidad de oxidación	3	-	horas
Glicerina total	-	0.24	%masa
Contenido de metanol	-	0.2	%(m/m)

Tabla 7: Normativa ASTM D6751-09

5.7 Metodología

5.7.1 Ácidos grasos

Son biomoléculas que están constituidas por una cadena hidrocarbonada de gran longitud. Dicha cadena representa la estructura de una cadena alquílica (la cual puede presentar dobles enlaces), y en el extremo de la cadena se encuentra un grupo carboxilo (-COOH). Por tanto, podemos decir, que los ácidos grasos son ácidos carboxílicos, teniendo como particularidad la posibilidad de presentar naturaleza lipídica.

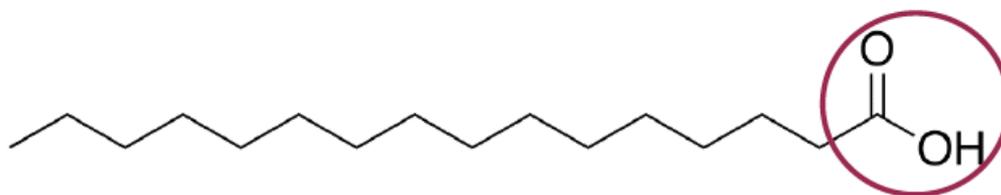


Ilustración 22: Estructura de un ácido graso



Los ácidos grasos que se encuentran en los lípidos constituyen el 'perfil de ácidos grasos', siendo éste un parámetro fundamental para la caracterización de las grasas, aceites animales o vegetales. Por tanto, dicho perfil depende de la naturaleza y materia prima utilizada.

Al mismo tiempo, en función del tipo de enlace que presenten, se pueden catalogar en ácidos grasos saturados o ácidos grasos insaturados.

- Ácidos grasos saturados: La cadena hidrocarbonada se encuentra formado por enlaces simples (C-C). Se encuentran mayoritariamente en los animales, y a diferencia de los ácidos grasos insaturados, éstos tienen un mayor punto de fusión.
- Ácidos grasos insaturados: El radical alquílico presenta dobles enlaces (C=C).

Para poder clasificar y representar a los ácidos grasos, debemos tener en cuenta su número lipídico, el cual informa sobre el número de enlaces que presenta – no presenta enlaces (0), presenta enlace simple (1), presenta doble enlace (2) -.

Nomenclatura común	Número lipídico	Fórmula molecular
Ácido propiónico	C3:0	C ₃ H ₆ O ₂
Ácido butírico	C4:0	C ₄ H ₈ O ₂
Ácido valérico	C5:0	C ₅ H ₁₀ O ₂
Ácido caproico	C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂
Ácido enántico	C7:0	C ₇ H ₁₄ O ₂
Ácido caprílico	C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂
Ácido pelargónico	C9:0	C ₉ H ₁₈ O ₂
Ácido cáprico	C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
Ácido undecanoico	C11:0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Ácido láurico	C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Ácido tridecanoico	C13:0	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
Ácido mirístico	C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Ácido pentadecanoico	C15:0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
Ácido palmítico	C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Ácido margárico	C17:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
Ácido esteárico	C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Ácido nonadecanoico	C19:0	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
Ácido araquídico	C20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Ácido heneicosanoico	C21:0	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
Ácido behénico	C22:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂
Ácido tricosanoico	C23:0	C ₂₃ H ₄₆ O ₂

Tabla 8: Ácidos grasos insaturados



A continuación, se encuentran los ácidos grasos saturados más comunes que están presente en el biodiesel.

Nomenclatura común	Número lipídico	Fórmula molecular
Ácido mirístico	C14:1	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Ácido palmitoleico	C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
Ácido oleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Ácido ricinoleico	C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₃
Ácido linoleico	C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Ácido linolénico	C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Ácido araquidónico	C20:4	C ₂₀ H ₃₂ O ₂

Tabla 9: Ácidos grasos saturados

5.7.2 Ésteres de ácidos grasos

Como se expone anteriormente, el biodiésel lo forman los ésteres alquílicos que, por el empleo del metanol como alcohol, serán metílicos.

En el transcurso en el que ocurre la reacción de transesterificación, las cadenas hidrocarbonadas que constituyen los triglicéridos se encuentran mantenidas por los ésteres metílicos.

Ácido graso	Número lipídico	Metil-éster de ácido graso	Número lipídico
Ácido palmítico	C16:0	Metil Palmiato	C17:0
Ácido esteárico	C18:0	Metil Estereato	C19:0
Ácido oleico	C18:1	Metil Oleato	C19:1
Ácido linoleico	C18:2	Metil Linoleato	C19:2
Ácido linolénico	C18:3	Metil Linoleanato	C19:3

Tabla 10: Formación de metil-ésteres a partir de sus ácidos grasos

Por tanto, todas las propiedades y características de los combustibles de biodiesel proceden de la composición de diferentes metil-ésteres de ácidos grasos.

En la Tabla 9 se encuentran la variación en cuanto a las características, en función de la estructura química de cada metil-éster del biodiesel.



Propiedad	Cadena de ácido graso		
	Presencia de grupo OH	Longitud de cadena	Grado de insaturación
Densidad	Aumenta	Disminuye	Aumenta
Poder calorífico	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Viscosidad	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Número de cetano	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Punto de ebullición	Aumenta	Aumenta	Disminuye
Estabilidad a la oxidación	Empeora	Mejora	Empeora
Desempeño a bajas temperaturas	Mejora	Empeora	Mejora
Lubricidad	Mejora	Mejora	Mejora

Tabla 11: Características del biodiesel dependiendo de la estructura química de cada metil-éster

5.8 Correlaciones

Nombre del investigador	Correlación	Referencia
Bamgboye et al.	$CN = 61,1 + (0,088 * Myristate) + (0,133 * Palmitate) + (0,152 * Palmitoleate) - (0,101 * Stearate) - (0,039 * Oleate) - (0,243 * Linoleate) - (0,395 * Linolenate)$	[12]
Yung et al.	$CN = 3,93 * Nc - 15,936 * Ndb$	[13]
Gopinath and Nagrajan	$CN = 62,2 + (0,017 * Lauric) + (0,074 * Myristic) + (0,115 * Palmitic) + (0,077 * Steric) - (0,103 * Oleic) - (0,279 * Lenoiec) - (0,366 * Linolenic)$	[14]

Tabla 12: Correlaciones número de cetano

Nombre del investigador	Correlación (cSt)	Referencia
Yung et al.	$Viscosity = 0,235 * Nc - 0,468 * Ndb$	[15]
Ramirez-Verduzco et al.	$LN(Viscosity) = -12,503 + 2,496 + LN(Pm_fuel) - 0,178 * Ndb$	*
Su et al.	$Viscosity = 0,235 * Nc - 0,468 * Ndb$	*

**Thermo Combustion*

Tabla 13: Correlaciones viscosidad cinemática

	Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando Thermo Combustion
	Universidad Politécnica de Cartagena

Donde N_c hace referencia al promedio ponderado del no. de átomos de carbono, N_{db} al promedio ponderado del no. de átomos dobles, y P_m a la masa molecular del combustible.

Nombre del investigador	Correlación (°C)	Referencia
Sarin et al.	$PP = 0,571 * \text{Palmitate} - 12,24$	[16]
Dunn et al.	$PP = 3,8151 + 1,2489 * \text{COT}$ (temperatura de inicio de cristalización)	[17]

Tabla 14: Correlaciones punto de fluidez

Nombre del investigador	Correlación (°C)	Referencia
Sarin et al.	$CP = 0,526 * \text{Palmitate} - 4,992$	[16]
Dunn et al.	$CP = 5,5997 + 1,1014 * \text{COT}$ (temperatura de inicio de cristalización)	[17]

Tabla 15: Correlaciones punto de enturbiamiento

Nombre del investigador	Correlación (°C)	Referencia
Sarin et al.	$CFPP = 0,511 * \text{Palmitate} - 7,823$	[16]
Su et al.	$CFPP = 18,019 * N_c - 0,804 * U_{fame}$	[18]
Dunn et al.	$CFPP = 1,7914 + 0,8629 * \text{COT}$ (temperatura de inicio de cristalización)	[17]

Tabla 16: Correlaciones punto de obturación del filtro frío

Nombre del investigador	Correlación (°C)	Referencia
Samavi et al.	$FP = 284,1 + 3,861 * N_c - 0,5154 * N_c^2 - (37,02 / N_{db}) + (2,372 / N_{db}^2)$	[19]
Su et al.	$FP = 23,362 * N_c + 4,854 * N_{db}$	[18]
Catoire et al.	$FP = -84,794 + 0,621 * T_b + 37,813 * \rho$	[20]
Metcalfe's	$FP = -84,794 + 0,6208 * T_b + 37,8127 * \rho$	[22]

Tabla 17: Correlaciones punto de inflamación

Dónde el punto de inflamación se medirá en grados Celsius, T_b corresponde a la temperatura de ebullición, y ρ hace referencia a la densidad del líquido expresado en g/cm^3 .



5.9 Materias primas

Una característica notable de los lípidos, ya sean vegetales o animales, es que comparten los mismos ácidos grasos en los triglicéridos en el rango C12 - C20 (Tabla 4). Sin embargo, existen diferencias significativas en la composición. Así, los aceites de soja, girasol y colza están todos basados en ácidos C18, siendo los dos primeros más ricos en ácido linoleico insaturado, lo que podría introducir un problema de estabilidad con respecto a la oxidación. El aceite de palma tiene una cantidad importante de ácido C16. El aceite de coco se da como ejemplo de aceite rico en C12-C14. Al igual que en el aceite de palma, la composición del sebo se extiende sobre los ácidos C16 - C18.

Fatty acid	Formula	Soybean	Rapeseed	Sunflower	Palm	Coconut	Tallow
Lauric	12:0	0.1			0.1	46.5	0.1
Myristic	14:0	0.1			1.0	19.2	2.8
Palmitic	16:0	10.2	3.49	6.08	23.6	9.8	23.3
Stearic	18:0	3.7	0.85	3.26	14.2	3.0	19.4
Oleic	18:1	22.8	64.4	16.93	44.2	6.9	42.4
Linoleic	18:2	53.7	22.3	73.73	10.7	2.2	2.9
Linolenic	18:3	8.6	8.23		0.4	0	0.9

Tabla 18: Composición típica en ácidos grasos de algunos lípidos



5.10 Ventajas y desventajas de los biocombustibles

Los biocombustibles presentan una serie de ventajas con respecto a otros combustibles como pueden ser el petróleo o el carbón. Los biocombustibles poseen una materia prima inagotable, es decir, son una fuente renovable de energía. Por otra parte, son menos contaminantes, esto se debe a la presencia de los residuos orgánicos, los cuales reducen el CO_2 , minimizando a su vez las emisiones existentes de carbono (C) y azufre (S). Además, los biocombustibles forman parte de fuentes altamente rentables y eficientes.

5.11 Software Thermo Combustion

En la segunda parte de este trabajo desarrollamos el análisis termodinámico de procesos reactivos con biodiesel.

Para ello, se ha optado por utilizar los siguientes datos de partida, tal y como se muestra en la Ilustración 23, teniendo como sistemas de referencia una cámara de combustión:

- Sistema para analizar = Cámara de combustión
- Combustible = a elegir (palma, colza, soja, jatropha, coconut, etc.)
- Temperatura de entrada = $25^{\circ}C$
- Temperatura de salida = $727^{\circ}C$
- Presión de entrada = 100 KPa
- Presión de salida = 100 KPa
- Coef. Exceso de aire = 1



Combustion Chamber

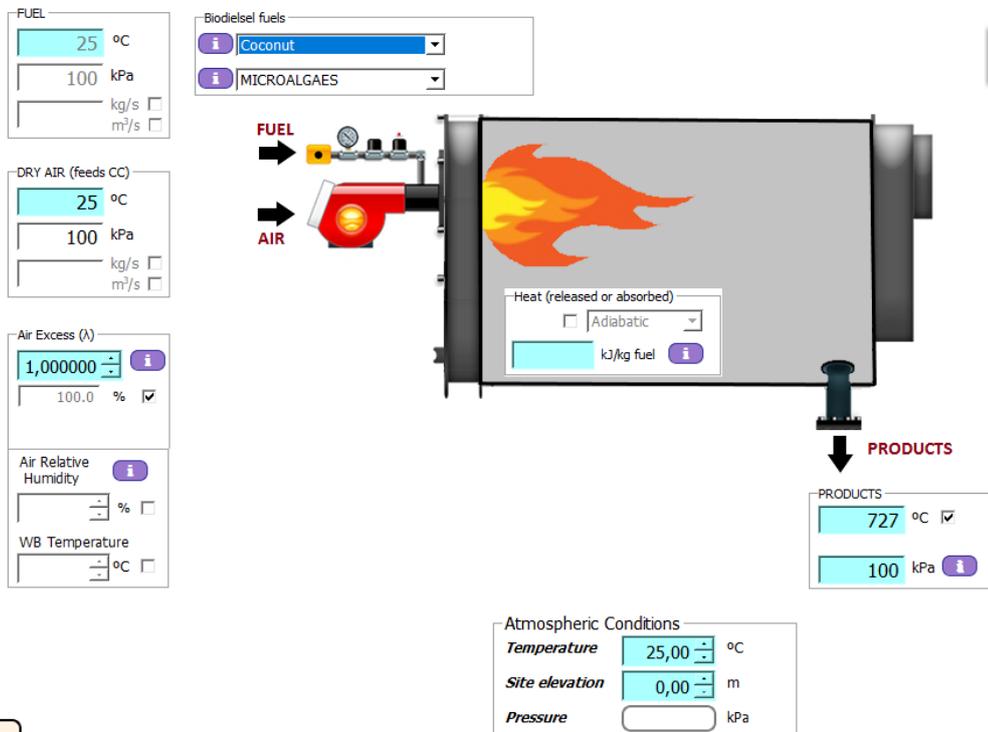


Ilustración 23: Entorno de trabajo Thermo Combustion, datos de partida

Una vez definidos los datos de partida, es necesario seleccionar el tipo de combustible a emplear. En este caso, se analizarán diferentes tipos de biodiesel con distinto origen (palma, soja, colza y jatropa). De tal modo, una vez seleccionado el tipo de biodiesel e introducidos los datos de partida anteriormente mencionados, se obtendrán los resultados de la reacción ejecutando el software.

A partir de la obtención de dichos datos y del posterior cálculo con EES, se ha realizado el análisis termodinámico, que se compone de la composición física de los distintos elementos para los tipos de biodiésel empleados.



5.12 Resultados y discusión

Tras el análisis de las propiedades descritas en el apartado 5.5, es de importancia conocer la composición de los metil-éster de los biodiesel estudiados, para ello hacemos uso de la herramienta *Thermo Combustion*, el cual nos ofrece dichas composiciones. Para más detalles sobre lo utilizado véase Anexo II. Ficheros biodiésel.

5.12.1 Composición típica de los biodiésel empleados

a)

Biodiesel feedstocks		
<input type="checkbox"/> Reset		
0,8000	$C_8H_{16}O_2$	Caprylic (8:0)
0,5000	$C_{10}H_{20}O_2$	Capric (10:0)
0,3000	$C_{12}H_{24}O_2$	Lauric (12:0)
0,5000	$C_{14}H_{28}O_2$	Myristic (14:0)
42,5000	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitic (16:0)
0,2000	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoleic (16:1)
0,1000	$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecanoic (17:0)
4,2000	$C_{18}H_{36}O_2$	Stearic (18:0)
41,3000	$C_{18}H_{34}O_2$	Oleic (18:1)
9,5000	$C_{18}H_{32}O_2$	Linoleic (18:2)
0,3000	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolenic (18:3)
0,3000	$C_{20}H_{40}O_2$	Arachidic (20:0)
0,1000	$C_{20}H_{38}O_2$	Gondoic (20:1)
0,1000	$C_{22}H_{44}O_2$	Behenic (22:0)
0,1000	$C_{24}H_{48}O_2$	Lignoceric (24:0)

b)

Biodiesel feedstocks		
<input type="checkbox"/> Reset		
0,6000	$C_{10}H_{20}O_2$	Capric (10:0)
1,0000	$C_{12}H_{24}O_2$	Lauric (12:0)
4,2000	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitic (16:0)
0,1000	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoleic (16:1)
0,1000	$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecanoic (17:0)
1,6000	$C_{18}H_{36}O_2$	Stearic (18:0)
59,5000	$C_{18}H_{34}O_2$	Oleic (18:1)
21,5000	$C_{18}H_{32}O_2$	Linoleic (18:2)
8,4000	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolenic (18:3)
0,4000	$C_{20}H_{40}O_2$	Arachidic (20:0)
2,1000	$C_{20}H_{38}O_2$	Gondoic (20:1)
0,1000	$C_{20}H_{36}O_2$	Eicosadienoic (20:2)
0,3000	$C_{22}H_{44}O_2$	Behenic (22:0)
0,5000	$C_{22}H_{42}O_2$	Erucic (22:1)
0,1000	$C_{24}H_{46}O_2$	Nervonic (24:1)

c)

Biodiesel feedstocks		
<input type="checkbox"/> Reset		
0,1000	$C_{12}H_{24}O_2$	Lauric (12:0)
0,1000	$C_{14}H_{28}O_2$	Myristic (14:0)
11,6000	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitic (16:0)
0,2000	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoleic (16:1)
0,1000	$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecanoic (17:0)
3,9000	$C_{18}H_{36}O_2$	Stearic (18:0)
23,6000	$C_{18}H_{34}O_2$	Oleic (18:1)
53,2000	$C_{18}H_{32}O_2$	Linoleic (18:2)
5,9000	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolenic (18:3)
0,3000	$C_{20}H_{38}O_2$	Gondoic (20:1)
0,3000	$C_{20}H_{36}O_2$	Eicosadienoic (20:2)
0,3000	$C_{22}H_{44}O_2$	Behenic (22:0)
0,1000	$C_{22}H_{42}O_2$	Erucic (22:1)
0,1000	$C_{24}H_{48}O_2$	Lignoceric (24:0)
0,2000	$C_{24}H_{46}O_2$	Nervonic (24:1)

d)

Biodiesel feedstocks		
<input type="checkbox"/> Reset		
0,1000	$C_{12}H_{24}O_2$	Lauric (12:0)
0,3000	$C_{14}H_{28}O_2$	Myristic (14:0)
14,9000	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitic (16:0)
0,1000	$C_{16}H_{30}O_2$	Palmitoleic (16:1)
0,1000	$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecanoic (17:0)
6,1000	$C_{18}H_{36}O_2$	Stearic (18:0)
40,4000	$C_{18}H_{34}O_2$	Oleic (18:1)
36,2000	$C_{18}H_{32}O_2$	Linoleic (18:2)
0,3000	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolenic (18:3)
0,2000	$C_{20}H_{40}O_2$	Arachidic (20:0)
0,1000	$C_{20}H_{38}O_2$	Gondoic (20:1)
0,2000	$C_{22}H_{44}O_2$	Behenic (22:0)
0,1000	$C_{22}H_{42}O_2$	Erucic (22:1)
2,6000	$C_{24}H_{48}O_2$	Lignoceric (24:0)
0,1000	$C_{24}H_{46}O_2$	Nervonic (24:1)

Ilustración 24: Composición típica de a) palma, b) soja, c) colza, d) jatropa

	Análisis termodinámico de procesos reactivos con biomasa y biodiesel aplicando <i>Thermo Combustion</i>
	Universidad Politécnica de Cartagena

Se calcula la composición a partir de *Thermo Combustion* de manera automática dando lugar a una rápida evaluación de las materias primas del combustible en cuestión.

5.12.2 Evaluación teórica de propiedades

A partir de la composición másica de los metil-ésteres de los distintos tipos de biodiésel empleados, se procede a la obtención y comparación de diversas características, las cuales han sido calculadas a partir de las correlaciones obtenidas en el apartado 5.8, así como las ecuaciones correspondientes para el cálculo del calor absorbido o cedido del proceso de combustión y la entropía generada.

Los resultados serán comparados con la bibliografía consultada, así como con el software EES y *Thermo Combustion*.

- **Composición en masa de C, H, O**

Se realiza el cálculo mediante las ecuaciones que se encuentran a continuación, obteniendo los resultados de la siguiente tabla.

$$n_i = \frac{m_i}{Pm_i}$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{total}} * 100$$

Para cada una de las siguientes ecuaciones se ha calculado el número de moles pertenecientes de cada elemento, y seguidamente se ha procedido al cálculo de la fracción molar, obteniendo así los valores de la Tabla 19.

Donde n_i corresponde al número de moles, m_i a la masa, Pm_i al peso molecular, y y_i la fracción molar de cada elemento (C, H y O) y n_{total} hace referencia al número de moles totales de los elementos que componen el biodiésel.

Tipo de biodiésel	%C	%H	%O
Palma	75.81	12.20	11.98
Colza	76.66	11.86	11.49
Soja	76.75	11.73	11.52
Jatropha	76.56	11.96	11.47

Tabla 19: Composición en C, H, O

A la vista de los resultados, podemos comprobar que los diferentes tipos de biodiésel presentan un resultado muy parecido a excepción del aceite de palma con un valor de carbono ligeramente menor y una composición en hidrógeno y oxígeno mayor que los otros tipos de

biodiésel. Los valores obtenidos han sido verificados con los datos consultados en la bibliografía (ref. [25]).

- **Masa molecular**

Los datos obtenidos de la masa molecular han sido calculados a partir de la ecuación que se muestra a continuación:

$$n_i = \frac{m_i}{Pm_i}$$

Donde n_i corresponde al número de moles, m_i a la masa, Pm_i al peso molecular de cada elemento (C, H y O).

Una vez realizados los cálculos se han obtenido los valores que se muestran en la Tabla 20. Dichos valores han sido verificados con EES y Thermo Combustion.

Tipo de biodiésel	Masa molecular (g/mol)
Palma	267.50
Colza	279.33
Soja	278.18
Jatropha	279.27

Tabla 20: Masa molecular para cada tipo de biodiésel empleado

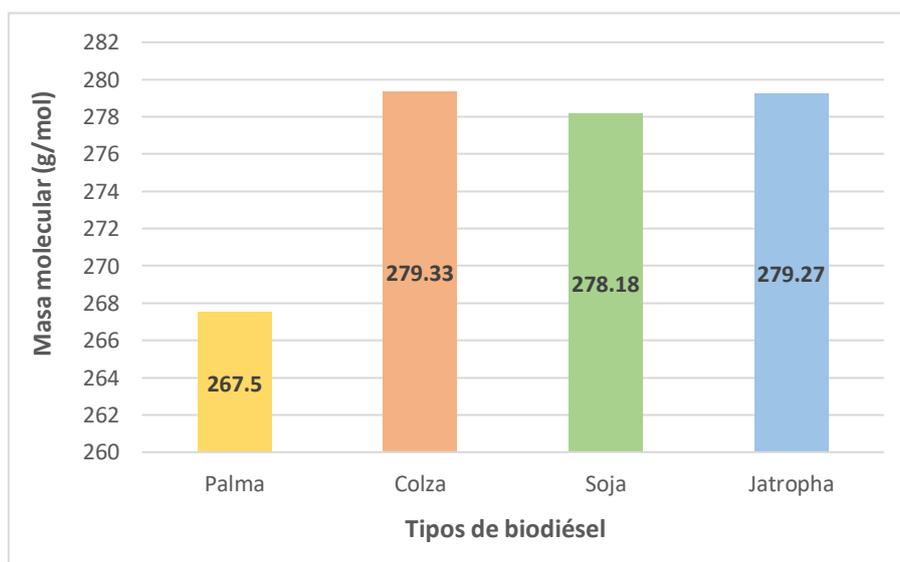


Ilustración 25: Masa molecular para cada tipo de biodiésel



A partir de los datos que se encuentran reflejados en la gráfica, se puede observar los altos valores de masa molecular de los combustibles, en comparación con el diésel convencional (170 g/mol).

- **Número de cetano**

Los datos obtenidos del número de cetano para los distintos tipos de biodiesel son obtenidos a partir de las correlaciones de la Tabla 12.

Tipo de biodiésel	Número de cetano
Palma	61.50
Colza	57.37
Soja	48.10
Jatropha	62.25

Tabla 21: Número de cetano para cada tipo de biodiésel empleado

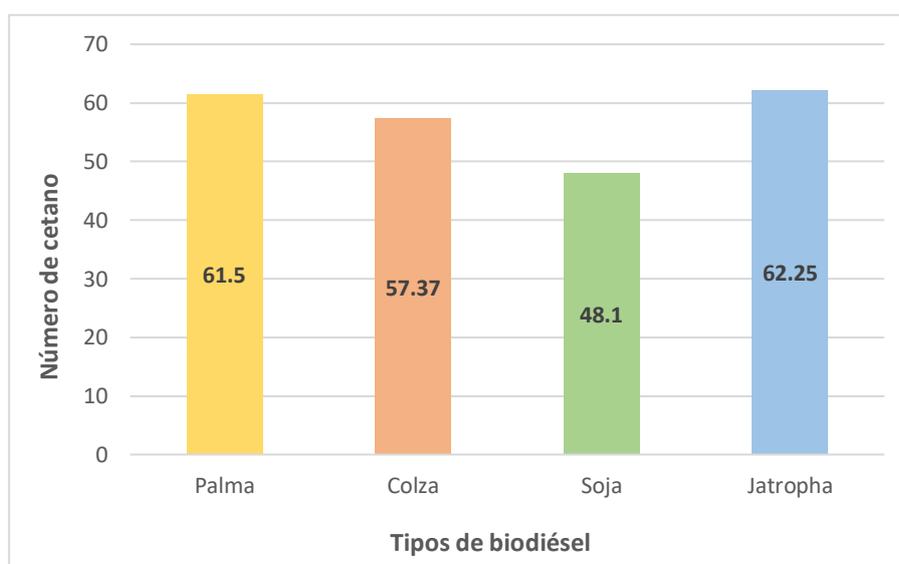


Ilustración 26: Número de cetano para cada tipo de biodiésel

Se puede observar que todos los valores obtenidos tienen un número de cetano semejante, a excepción de la soja, el cual tiene un número de cetano ligeramente menor, por tanto, en comparación con los demás combustibles, la soja tendrá menor calidad de combustión.



- **Viscosidad cinemática**

La viscosidad cinemática ha sido calculada a partir de las correlaciones que se encuentran en la Tabla 13.

Para realizar el cálculo es necesario el cálculo previo del promedio ponderado del no. de átomos de carbono (N_c), y el promedio ponderado del no. de átomos dobles (N_{db}), así como la masa molecular del combustible.

Tipo de biodiésel	Viscosidad cinemática (cSt)
Palma	3.93
Colza	3.86
Soja	3.64
Jatropha	4.05

Tabla 22: Viscosidad cinemática para cada tipo de biodiésel empleado

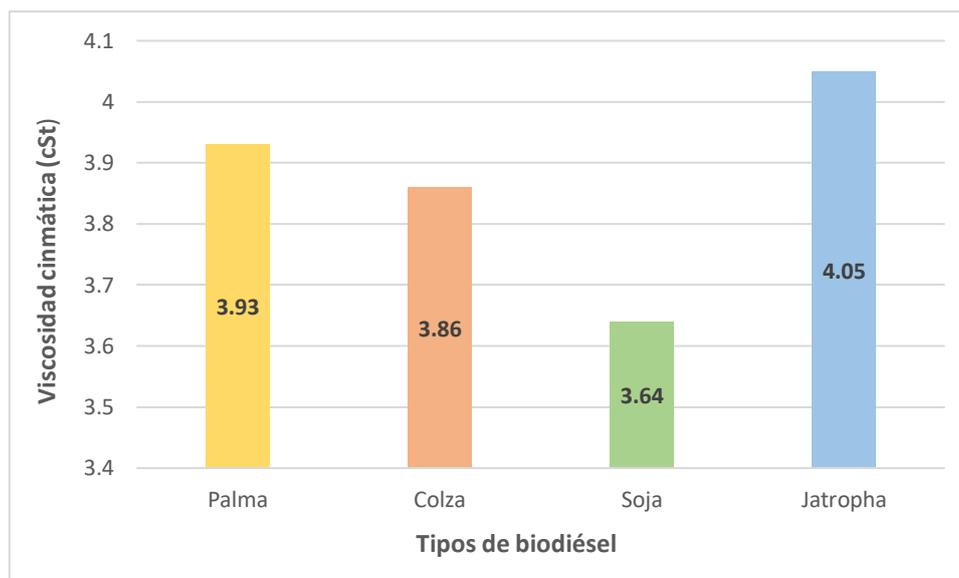


Ilustración 27: Viscosidad cinemática para cada tipo de biodiésel

Los valores obtenidos de la viscosidad son valores razonables debido a que se encuentran dentro de los límites proporcionados en las normativas del apartado 5.6.

Además, se comprueba la validez de dichos resultados con valores experimentales de bibliografía (ref. [22] [23] [24]).



- **Punto de fluidez**

En cuanto al punto de fluidez, podemos observar los datos que han sido obtenidos para cada uno de los distintos tipos de biodiésel estudiados. Los valores de cada uno de ellos representan a partir de qué temperatura, la cera que se adquiere de la solución es suficiente para gelificar el combustible.

Tipo de biodiésel	Punto de fluidez (°C)
Palma	13,42
Colza	-12,19
Soja	-6,86
Jatropha	-2,79

Tabla 23: Punto de fluidez para cada tipo de biodiésel

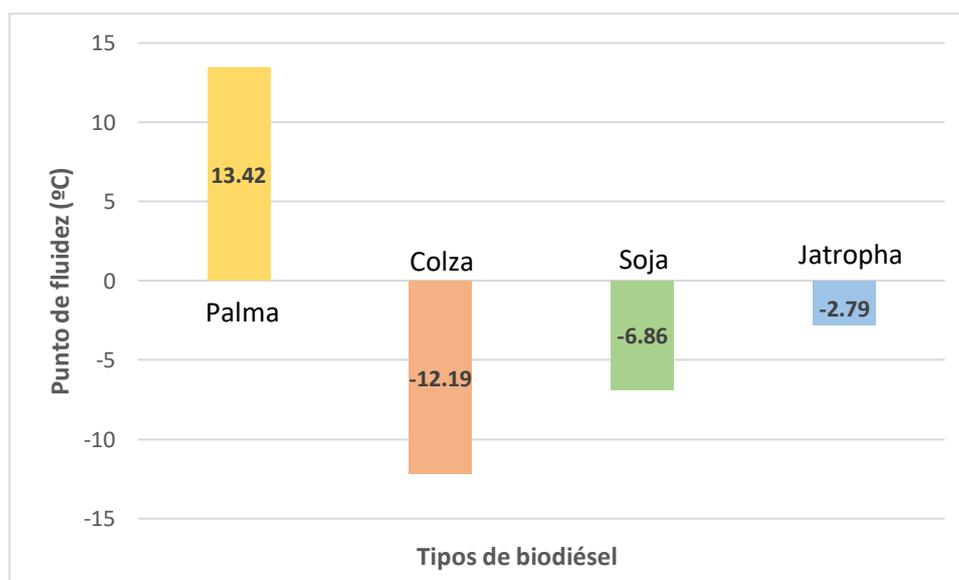


Ilustración 28: Punto de fluidez para cada tipo de biodiésel

Se comprueba con los datos obtenidos, que el aceite de palma será el combustible que mayor temperatura necesite para gelificar el combustible.



- **Punto de enturbiamiento**

El punto de enturbiamiento nos muestra la temperatura a la que aparece una nube formada por cristales de parafina en un líquido cuando éste se enfría.

Tipo de biodiésel	Punto de enturbiamiento (°C)
Palma	18.85
Colza	-4.91
Soja	-0.014
Jatropha	3.73

Tabla 24: Punto de enturbiamiento para cada tipo de biodiésel

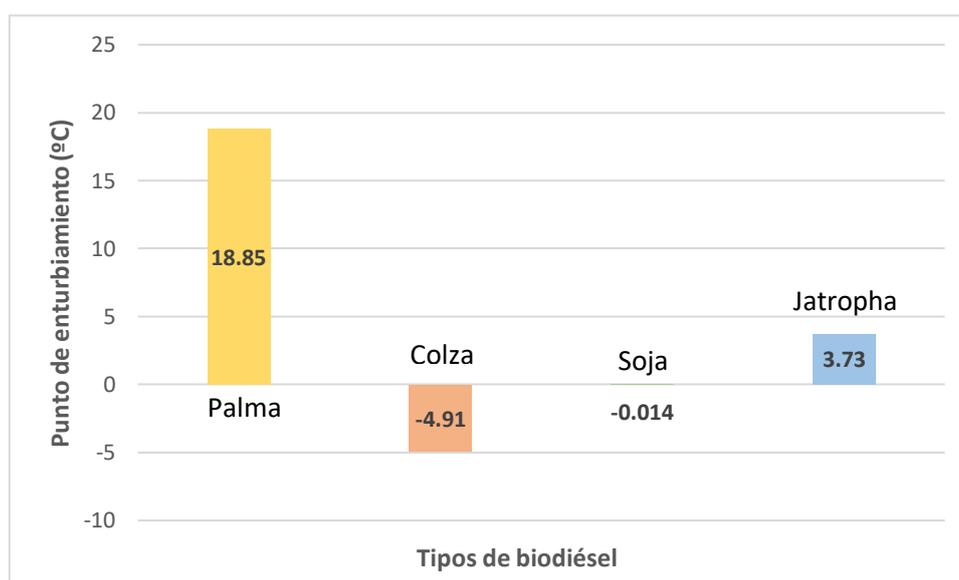


Ilustración 29: Punto de enturbiamiento para cada tipo de biodiésel

Por lo tanto, se puede observar que el aceite de palma es el combustible que mayor temperatura necesita para formar dicha nube. De esta manera, el aceite de palma es el combustible que menor probabilidad tiene de que se muestren taponamientos en orificios o filtros.



- **Punto de obturación del filtro frío**

A continuación, se muestran los valores obtenidos a partir de correlaciones experimentales presentes en el apartado 5.8, del punto de obturación del filtro frío para cada uno de los combustibles estudiados.

Tipo de biodiésel	Punto de obturación del filtro frío (°C)
Palma	5,51
Colza	-9,97
Soja	-4,66
Jatropha	15,69

Tabla 25: Punto de obstrucción del filtro frío para cada tipo de biodiésel

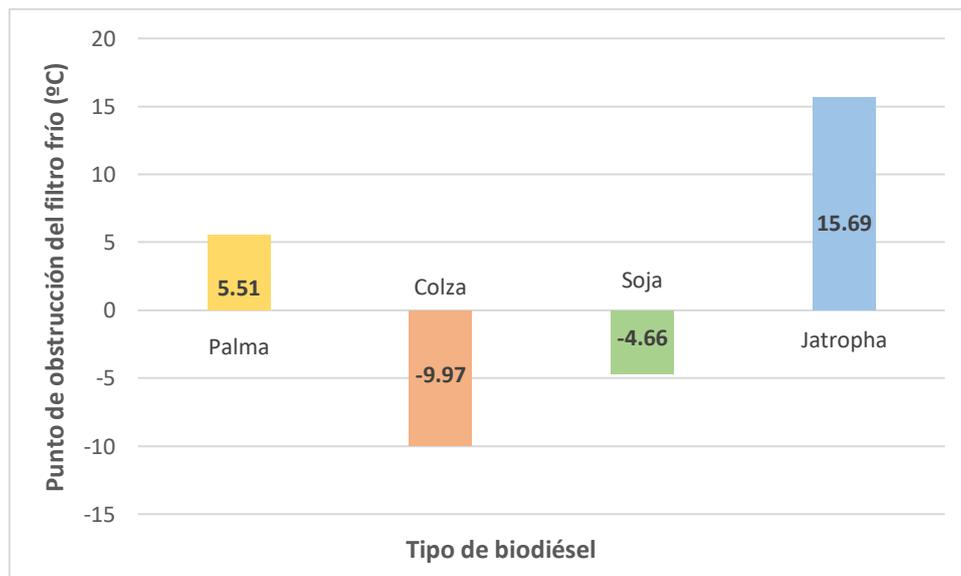


Ilustración 30: Punto de obstrucción del filtro frío para cada tipo de biodiésel

El punto de obstrucción del filtro frío constituye un método alternativo al punto de enturbiamiento y punto de fluidez. Éste permite evaluar la filtrabilidad del combustible a bajas temperaturas, por tanto, Jatropha es el combustible que mayor temperatura adquiere para que una cantidad dada de combustible no fluya durante un tiempo determinado a través del filtro.



- **Punto de inflamación**

Esta propiedad se define como la temperatura por encima de la cual el combustible se encenderá cuando se exponga a una chispa.

Tipo de biodiésel	Punto de inflamación (°C)
Palma	113,82
Colza	108,11
Soja	115,56
Jatropha	137,1

Tabla 26: Punto de inflamación para cada tipo de biodiésel

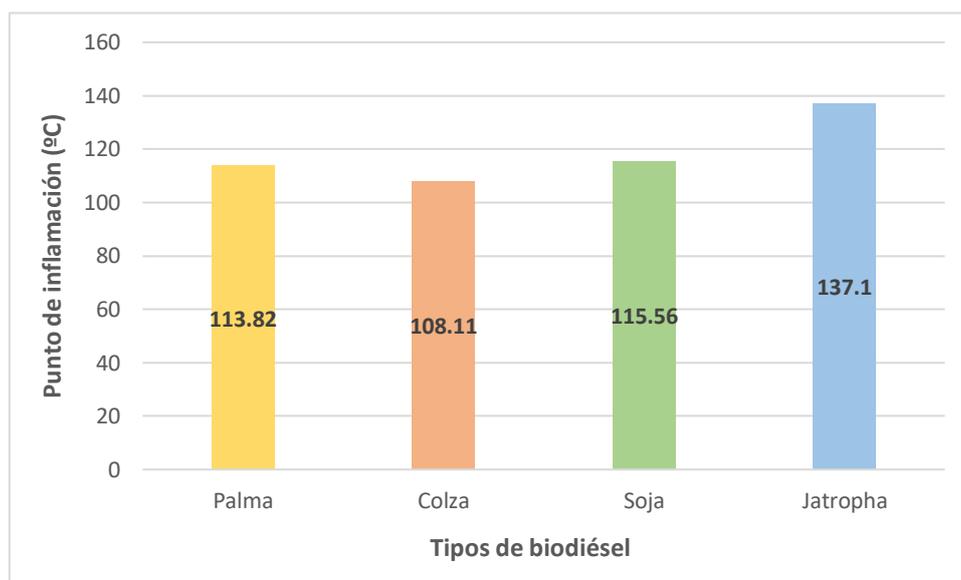


Ilustración 31: Punto de inflamación para cada tipo de biodiésel

El punto de inflamación está inversamente relacionado con la volatilidad (tendencia que tiene un líquido a evaporarse) del combustible. Las especificaciones de biocombustible para el punto de inflamación están destinadas a proteger contra contaminación por impurezas altamente volátiles, principalmente el exceso de metanol que queda después de los procesos de extracción del producto.

En la Tabla 26 se observa que jatropha es el combustible que menor tendencia tiene a evaporarse y que por tanto mayor punto de inflamación tiene.



- Estabilidad a la oxidación

Tipo de biodiésel	Estabilidad a la oxidación (horas)
Palma	15.15
Colza	4.43
Soja	3.1
Jatropha	3.55

Tabla 27: Estabilidad a la oxidación para cada tipo de biodiésel

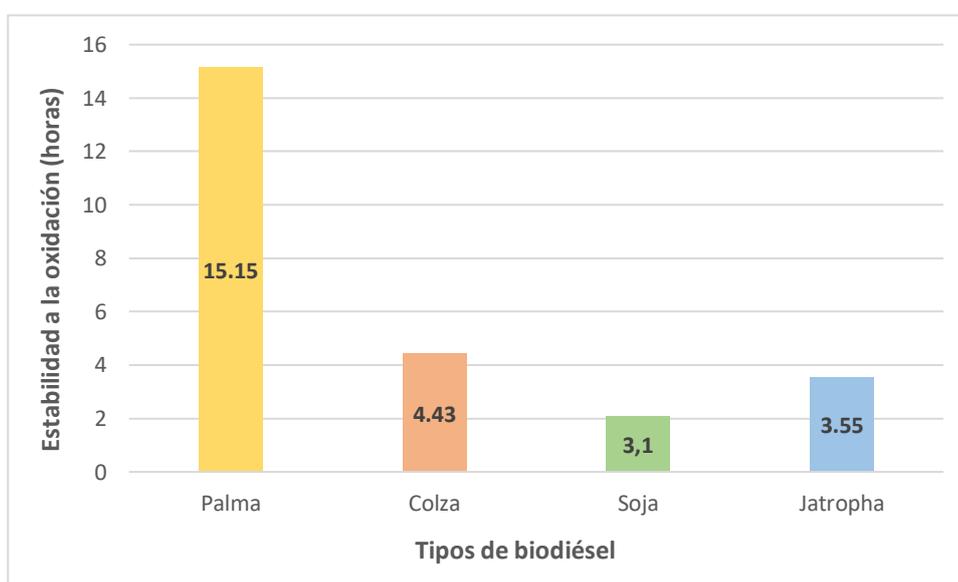


Ilustración 32: Estabilidad a la oxidación para cada tipo de biodiésel

La estabilidad a la oxidación es una de las propiedades que mayor efecto tiene en cuanto a la calidad del biodiésel. Este problema se agrava en función de las condiciones en las que se encuentre el almacenamiento del combustible (luz, aire, humedad, etc.). Por tanto, la consecuencia de la oxidación reside en los cambios que éste produce en cuanto a las características fisicoquímicas (viscosidad, densidad, etc.). Si el valor de la estabilidad a la oxidación de un biodiésel no llega al valor mínimo presente en la norma, habrá que añadir antioxidantes para que no ocurra el proceso de oxidación.

En el caso de los tipos de biodiésel estudiados, observamos que todos se encuentran dentro de los valores requeridos por la norma, es por ello que no habrá que añadir al biodiésel ningún antioxidante para que no se produzca oxidación y por tanto el biocombustible no se degrade y pierda calidad.



- **Poder calorífico**

A continuación, se muestran los valores del poder calorífico superior obtenidos en Thermo Combustion. Dichos valores han sido verificados por valores experimentales de bibliografía (ref. [21])

Tipo de biodiésel	HHV (MJ/Kg)
Palma	39.671
Colza	40.126
Soja	39.429
Jatropha	40.735

Tabla 28: Poder calorífico para cada tipo de biodiésel empleado

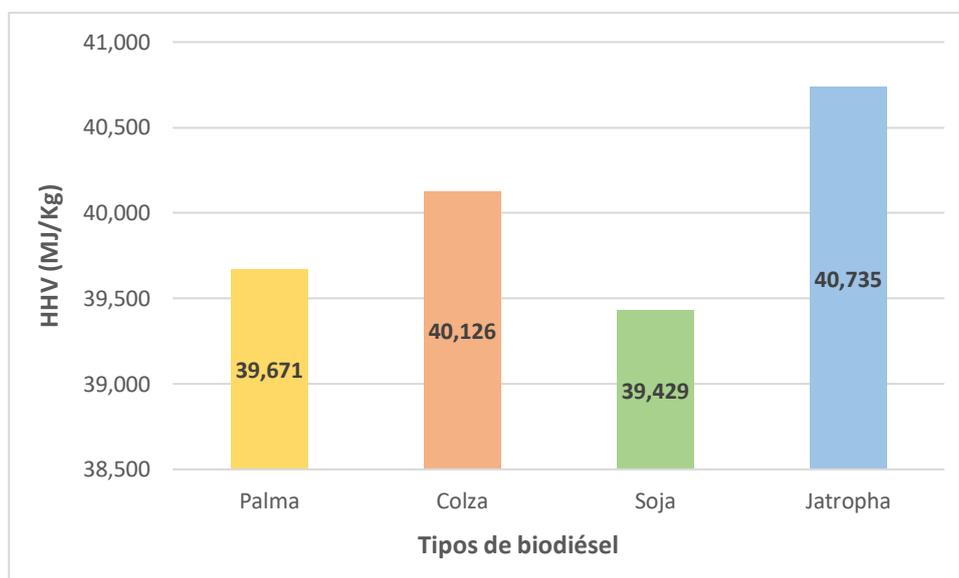


Ilustración 33: Poder calorífico para cada tipo de biodiésel

El poder calorífico superior (HHV) es una característica importante en los combustibles, ya que relaciona la calidad del calor transferido durante el proceso de combustión, a la vez que indica la cantidad de energía del combustible. Se observa que el biodiésel con mayor poder calorífico es Jatropha, de tal manera que el biodiésel Jatropha necesita una cantidad menor de masa para generar una determinada cantidad de energía de combustión. Por el contrario, a menor poder calorífico, la cantidad requerida será mayor. Dicho esto, jatropha tendrá un menor costo de operación del proceso en cuestión.



- **Calor de combustión**

El calor de combustión (Q) ha sido calculado a partir de la Primera Ley de la Termodinámica, la cual se rige por la siguiente ecuación:

$$Q_f = \sum n_{out} h_{out}(T_{out}) - \sum n_{in} h_{in}(T_{in})$$

Tipo de biodiésel	Calor (cedido o absorbido) (KJ/Kg fuel)
Palma	28177.32
Colza	28049.87
Soja	27820.75
Jatropha	28483.07

Tabla 29: Calor para cada tipo de biodiésel empleado

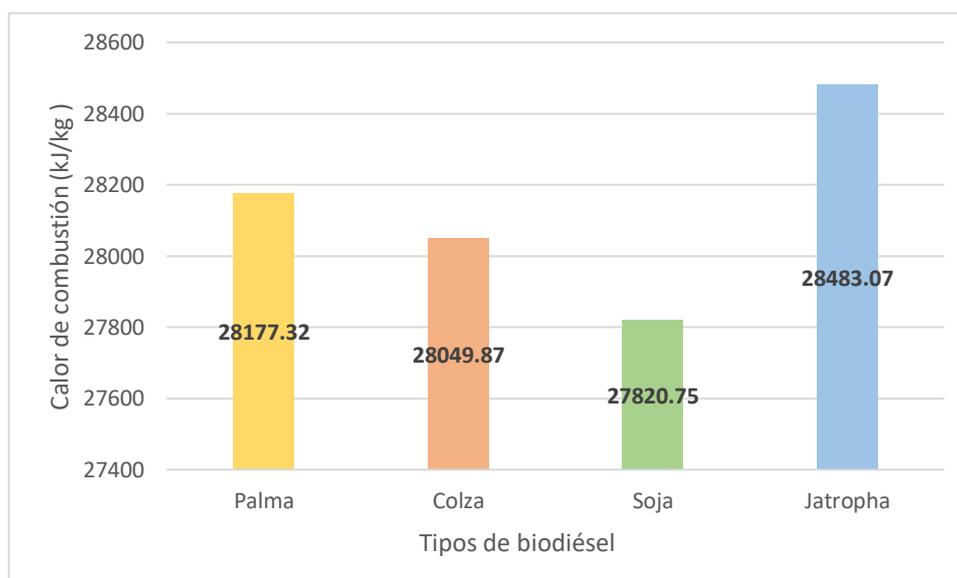


Ilustración 34: Calor de reacción para cada tipo de biodiésel

El calor de los cuatro tipos de biodiésel ha sido obtenido en EES, calculando de forma previa el balance de materia correspondiente. Dichos valores corresponden de forma aproximada con los datos obtenidos en Thermo Combustion.

En la tabla se observa que el biodiésel Jatropha es el biodiésel que mayor calor libera ($\Delta H < 0$). La cantidad de calor que se aporta es mayor a medida que aumenta la temperatura, e inversamente proporcional a la masa que tenga la sustancia. Por ello, para una misma temperatura de entrada [T^a entrada = 298K] y salida [T^a salida = 1000K] para todos los biodiesel, tenemos un calor superior en el biodiésel Jatropha debido a que su masa es menor que todas las demás sustancias.



- **Entropía generada**

La entropía generada del proceso de combustión es calculada a partir de la Segunda Ley de la Termodinámica, la cual se rige por la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{Q_f}{T_f} - \sum n_{out}S_{out} - \sum n_{in}S_{in}$$

Tipo de biodiésel	Entropía generada (KJ/Kg fuel K)
Palma	51.51
Colza	51.03
Soja	50.56
Jatropha	51.88

Tabla 30: Entropía generada para cada tipo de biodiésel

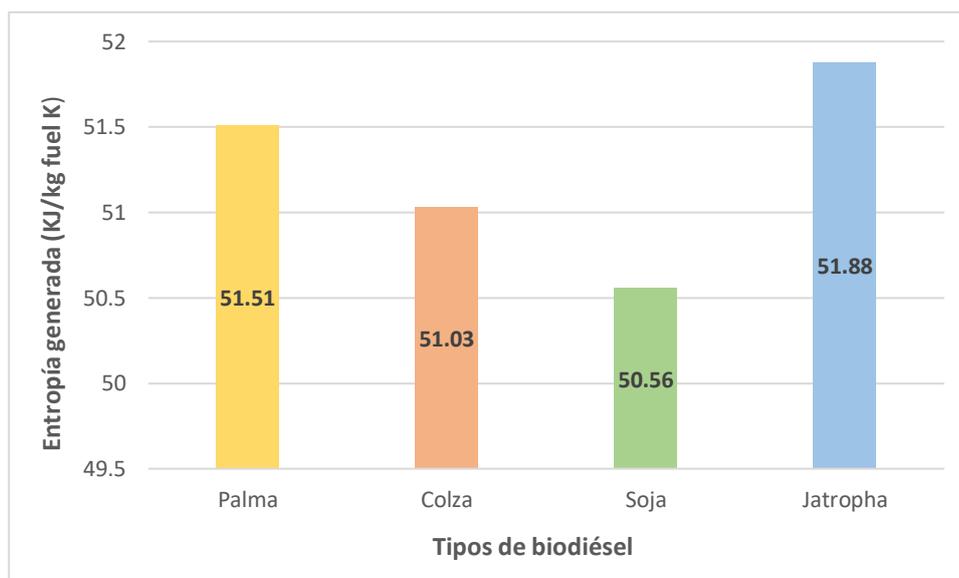


Ilustración 35: Entropía generada para cada tipo de biodiésel

Se puede observar que todos los biodiésel empleados tienen un valor semejante de entropía generada, siendo ésta un valor positivo ($S_g > 0$). Por tanto, se trata de un proceso internamente irreversible.



5.13 Gráficas

5.13.1 Gráficas generales biodiésel

5.13.1.1 Estado actual del consumo del biodiésel

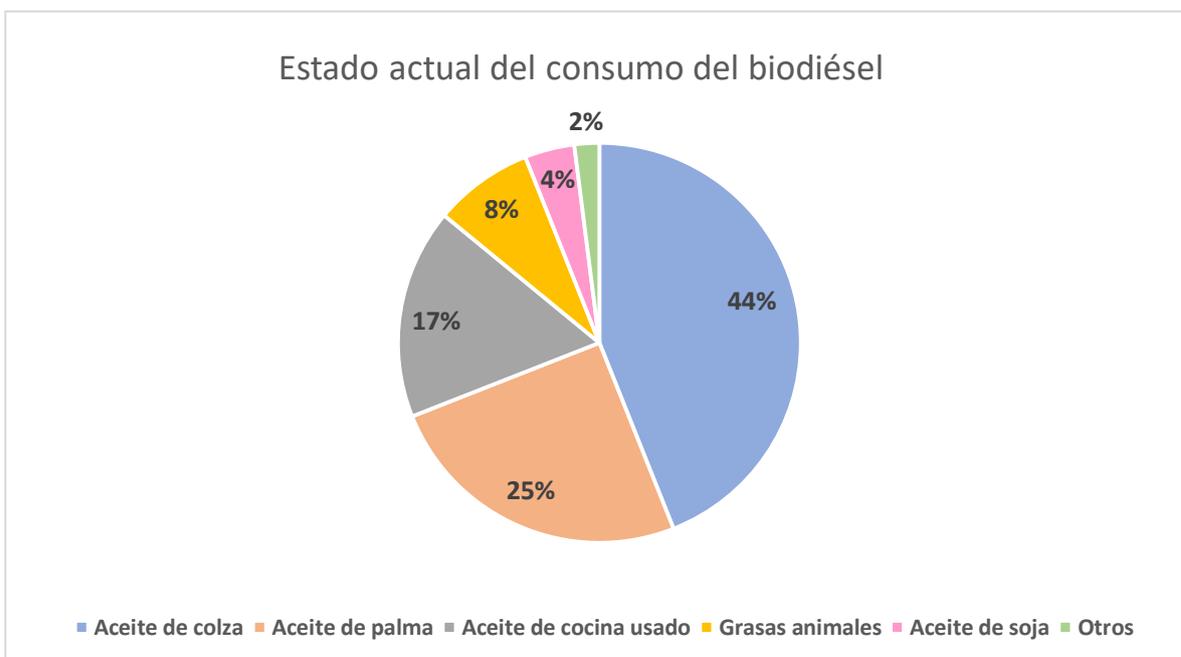


Ilustración 36: Estado actual del consumo del biodiésel

En la gráfica de la Ilustración 42 se observa la proporción de los distintos biodiésel con mayor consumo y producción de la Unión Europea.

Los valores obtenidos han sido verificados con los datos consultados en la bibliografía (ref. [30]), donde se observa que las materias primas del aceite de colza (44%) junto el aceite de palma (25%) son las más utilizadas por la Unión Europea. A estas le sigue el aceite de cocina usado y las grasas animales, las cuales hacen una suma total del 25%. Por lo contrario, el biodiésel de menor consumo y producción es el aceite de soja, el cual se posiciona con un 4% frente al total.



5.13.1.2 Emisiones del diésel convencional frente al biodiésel

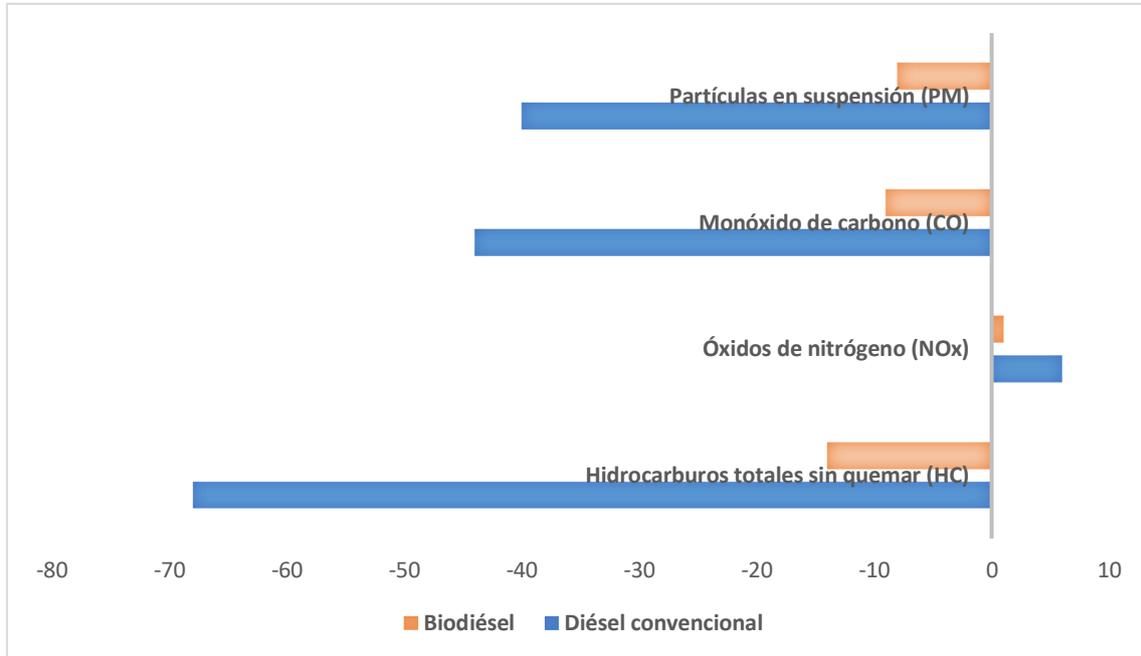


Ilustración 37: Emisiones del diésel convencional frente al biodiésel

Uno de los motivos por los que se impuso la alternativa del biodiésel se debe a las emisiones que ocasionaba el diésel convencional y los problemas que ello causaba. Por lo tanto, basándose en datos obtenidos en la bibliografía (ref. [31]), se ha realizado la gráfica correspondiente a la Ilustración 43, en la cual se observa la cantidad de los distintos tipos de emisiones del diésel convencional frente al biodiésel.



5.13.1.3 Impacto de la pandemia en la producción del biodiésel

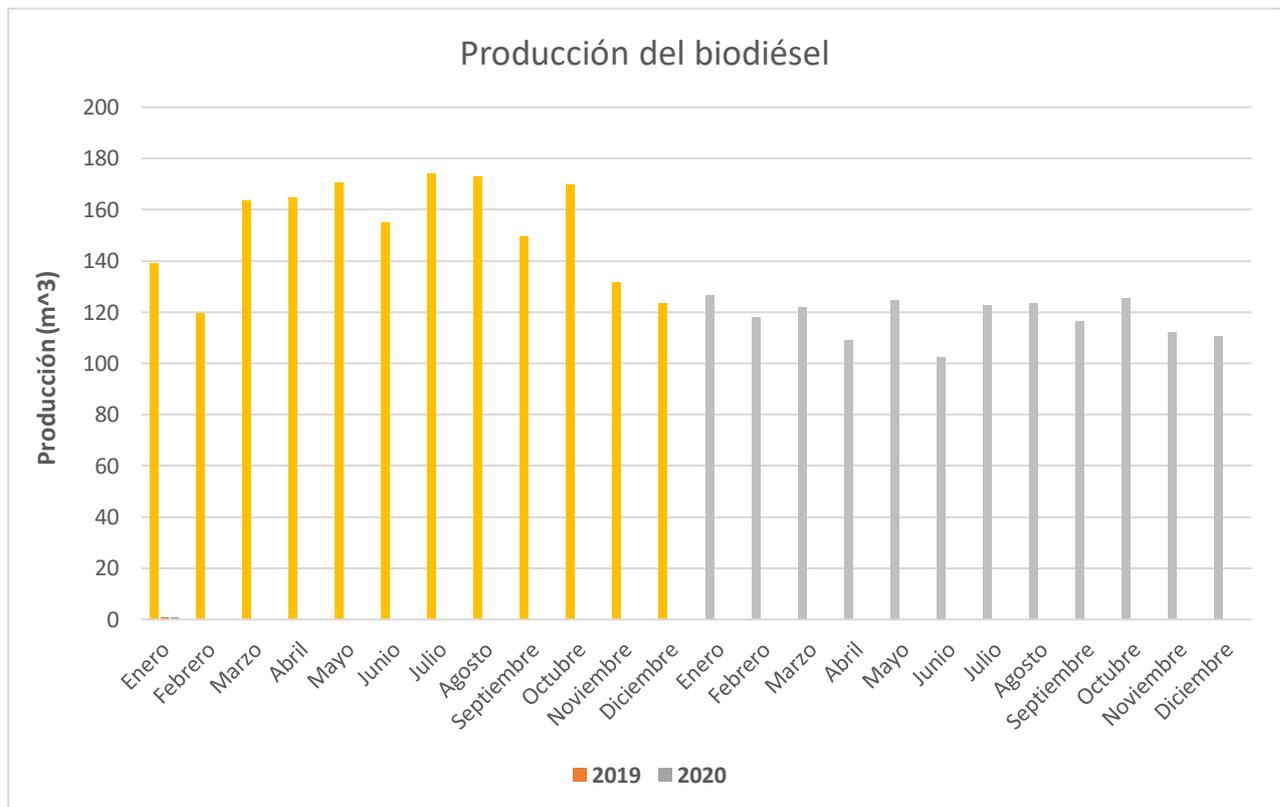


Ilustración 38: Impacto de la pandemia en la producción del biodiésel

En la gráfica se puede apreciar un descenso de la producción de biodiésel en España, en aquellos periodos donde la población ha sufrido restricciones de movilidad por temas sanitarios debido a la pandemia de COVID-19. Se puede apreciar un descenso en marzo de hasta un 25% y mantenido de manera prolongada hasta los meses de mayo-junio donde la población pudo volver a desplazarse de manera justificada. Dichos valores han sido verificados a partir de la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia (CNMC), (ref. [32]).



6 CONCLUSIONES

El presente Trabajo Fin de Grado ha constado de dos partes principales, biomasa y biodiésel.

En el primero de ellos se ha utilizado el software EES (Engineering Equations Solver), un programa de simulación, generación y estudio de procesos de ingeniería que ha permitido a efectos de cálculo conocer los datos de todas las variables que forman parte del proceso de combustión, así como su relevancia en el estudio termodinámico. Con esta herramienta se han comparado gráficamente los valores representativos del proceso para un mayor entendimiento de la relación entre variables y su orden de magnitud.

Dado que la redundancia es algo obligatorio para confirmar, asegurar y corroborar resultados empíricos, se ha empleado un segundo software basado en un análisis termodinámico más centrado en el tipo de combustible a emplear (*Thermo Combustion*). Una vez analizado el estudio de la biomasa frente al carbón convencional se han enfrentado sus principales características, siendo más eficiente la biomasa en aspectos ambientales y termodinámicos.

Para el estudio del biodiesel, se ha llevado a cabo una búsqueda del origen del mismo acompañada de un estudio comparativo entre cuatro tipos de biodiesel (palma, colza, soja y jatropa). Previo al análisis de las propiedades más relevantes se han definido todas las variables que conforman el análisis termodinámico de un biodiesel. Aplicando correlaciones y el software *Thermo Combustion* se han podido obtener predicciones de multitud de datos, que posteriormente han sido estudiados para su análisis termodinámico. Como cierre del análisis se aportan una serie de gráficas, así como el estado actual del consumo del biodiésel, emisiones del diésel convencional frente al biodiésel y el impacto de la pandemia en su producción.

Para concluir, he de decir a título personal que ha sido una experiencia muy gratificante realizar el proyecto haciendo uso del software *Thermo Combustion*, pues con él he podido ver la labor que conlleva realizar un programa de este calibre y la importancia que tiene para la industria actual.



ANEXOS

Anexo I. Ficheros biomasa

[1]. Balance de materia

{Datos de entrada}

{Presión y temperatura de entrada del combustible}

$P[1] = 100$ [KPa]

$T[1] = 25$ [°C]

{Presión y temperatura de entrada del aire}

$P[2] = 100$ [KPa]

$T[2] = 25$ [°C]

{Presión y temperatura de los productos}

$P[3] = 100$ [KPa]

$T[3] = 727$ [°C]

{Temperatura de bulbo seco(DB) y bulbo húmedo(WB)}

DB = 30 [°C]

WB = 20 [°C]

Exceso_aire = 25[%]

LAMBDA = 1,25

{Análisis Último}

C = 88,4 [%]

H = 9,4 [%]

S = 2,2 [%]

{Peso Molecular}

$M_{C2} = 12$ [kg/kmol]

$M_{H2} = 2$ [kg/kmol]

$M_S = 32$ [kg/kmol]

$M_{O2} = 32$ [kg/kmol]

$M_{N2} = 28$ [kg/kmol]



$$M_{\text{aire}} = \text{MOLARMASS}(\text{Air})$$

$$\text{Aire}_N = 79 \text{ [\%]}$$

$$\text{Aire}_O = 21 \text{ [\%]}$$

$$\text{Base}_{\text{fuel}} = 100 \text{ [kg]}$$

{Reacción estequiométrica}

$$n_C = C / M_{C2}$$

$$n_H = H / (M_{H2}/2)$$

$$n_S = S / M_S$$



"Ajuste de coeficientes estequiométricos"

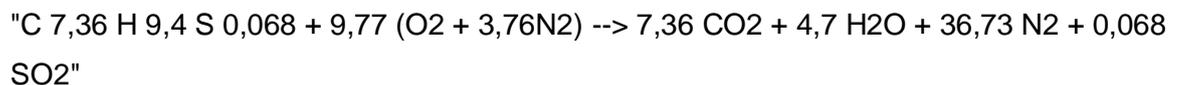
$$7,36 = b$$

$$9,4 = 2*y$$

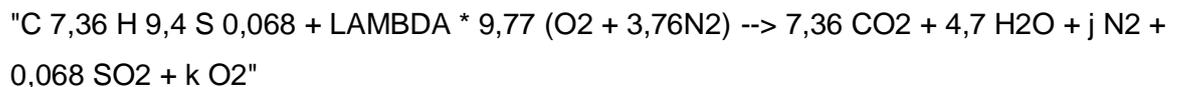
$$0,068 = e$$

$$2*a = 2*b + y + 2*e$$

$$2*3,76*a = 2*d$$

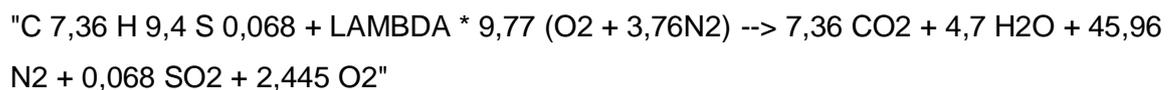


{Reacción real (LAMBDA > 1)}



$$\text{LAMBDA} * a = b + 0,5 * y + k + e$$

$$\text{LAMBDA} * a * 3,76 = j$$



{Presión de saturación}

$$P_g = P_{\text{SAT}}(\text{Water}; T=25)$$



$$\text{Humedad_relativa}=0,6335$$

$$P_vapor1=\text{Humedad_relativa}*P_g$$

$$P_entrada=100$$

$$n_a=9,77*1,25*4,76$$

$$n_v1=P_vapor1*n_a/(P_entrada-P_vapor1)$$

$$n_v2=4,7+n_v1$$

$$P_vapor2=(n_v2/(n_v2+n_a))*P_entrada$$

{Temperatura de rocío}

$$T_rocio=T_SAT(\text{Water};P=P_vapor2)$$

{Air/Fuel ratio (theoretical dry air)}

"Requisito de O2 para una combustión completa"

$$\text{Req_esteq_O2}=n_C+(n_H/4)+n_S$$

$$N_entrando_O=(\text{Aire_N}/\text{Aire_O})*\text{Req_esteq_O2}$$

"Requerimiento total teórico de aire seco para una combustión completa"

$$\text{Req_AireSeco}=(\text{Req_esteq_O2}*M_O2)+(N_entrando_O*M_N2)$$

$$\text{Ratio_Theoretical_Air} = \text{Req_AireSeco}/\text{Base_fuel}$$

"Requerimiento total actual de aire seco para una combustión completa"

$$\text{Ratio_Actual_Air} = \text{Ratio_Theoretical_Air} * \text{LAMBDA}$$

{Composición de los gases de combustión secos}

$$M_CO2 = \text{MOLARMASS}(\text{CO2})$$

$$M_SO2 = \text{MOLARMASS}(\text{SO2})$$

$$n_O2 = k$$



$$n_{N_2} = j$$

$$n_{CO_2} = b$$

$$n_{SO_2} = e$$

$$n_{CO_2} = \text{mass}_{CO_2} / M_{CO_2}$$

$$n_{SO_2} = \text{mass}_{SO_2} / M_{SO_2}$$

$$n_{O_2} = \text{mass}_{O_2} / M_{O_2}$$

$$n_{N_2} = \text{mass}_{N_2} / M_{N_2}$$

$$\text{Cantidad_GasesSecos} = n_{CO_2} + n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{N_2}$$

{Orsat Analysis}

$$\text{Orsat}_{CO_2} = (n_{CO_2} / \text{Cantidad_GasesSecos}) * 100$$

$$\text{Orsat}_{O_2} = (n_{O_2} / \text{Cantidad_GasesSecos}) * 100$$

$$\text{Orsat}_{N_2} = (n_{N_2} / \text{Cantidad_GasesSecos}) * 100$$

$$\text{Orsat}_{SO_2} = (n_{SO_2} / \text{Cantidad_GasesSecos}) * 100$$

{Fuel without moisture + Dry air}

$$\text{Fuel_DRY_AIR_mass} = ((\text{Req_esteq}_{O_2} + n_{O_2}) * M_{O_2}) / \text{Base_fuel}$$

$$\text{Fuel_DRY_AIR_molar} = ((n_{O_2} + \text{Req_esteq}_{O_2}) * 1000) / \text{Base_fuel}$$

{Reactants (fuel + dry air)}

$$\text{Reactants} = ((\text{Base_fuel} + (\text{Req_esteq}_{O_2} * (\text{Aire}_N / \text{Aire}_O) * M_{N_2} + \text{Req_esteq}_{O_2} * M_{O_2})) / \text{Base_fuel}) * \text{LAMBDA}$$

{H/C, O/C, N/C molar ratio}

$$\text{ratio}_{H_C} = n_H / n_C$$

{C/H mass ratio}

$$\text{ratio}_{C_H} = n_C / (H / M_{H_2})$$



{Carbon Content}

$$\text{Carbon_content} = C / \text{Base_fuel}$$

{Oxygen Content}

$$\text{"Oxygen_content} = (\text{mass_O2}/2) / \text{Base_fuel"}$$

[2]. Balance de energía

$$\text{Products} = n_{\text{CO2_2}}*(h_{\text{CO2_1}}) + n_{\text{H2O_2}}*(h_{\text{H2O_2}}) + n_{\text{SO2_2}}*(h_{\text{SO2_2}}) + n_{\text{N2_2}}*(h_{\text{N2_2}})$$

$$\text{Reactants} = - n_{\text{O2_1}}*(h_{\text{O2_1}}) - n_{\text{N2_1}}*(h_{\text{N2_1}}) - hf_{\text{fuel}}$$

$$Q = \text{Products} + \text{Reactants}$$

$$Q_f = Q / Pm_{\text{fuel}}$$

$$Pm_{\text{fuel}} = 99,928$$

$$hf_{\text{fuel}} = 2323 \text{ \{entalpía de formación obtenida a partir de Thermo Combustion\}}$$

$$h_{\text{O2_1}} = \text{ENTHALPY}(\text{O2}; T=25)$$

$$h_{\text{N2_1}} = \text{ENTHALPY}(\text{N2}; T=25)$$

$$h_{\text{N2_2}} = \text{ENTHALPY}(\text{N2}; T=727)$$

$$h_{\text{H2O_2}} = \text{ENTHALPY}(\text{H2O}; T=727)$$

$$h_{\text{SO2_2}} = \text{ENTHALPY}(\text{SO2}; T=727)$$

$$h_{\text{CO2_1}} = \text{ENTHALPY}(\text{CO2}; T=727)$$

"número de moles entrada"

$$n_{\text{fuel}} = 1$$

$$n_{\text{O2_1}} = 9,77$$

$$n_{\text{N2_1}} = 36,73$$

"número de moles salida"

$$n_{\text{N2_2}} = 36,73$$

$$n_{\text{H2O_2}} = 4,7$$

$$n_{\text{CO2_2}} = 7,36$$

$$n_{\text{SO2_2}} = 0,068$$



[3]. Balance de entropía

$$S_g = ((-Q_f \cdot P_m_{\text{fuel}} / T_f) + (s_{\text{CO}_2} - R \cdot \ln(Y_{\text{CO}_2_1})) \cdot n_{\text{CO}_2} + (s_{\text{H}_2\text{O}} - R \cdot \ln(Y_{\text{H}_2\text{O}_1})) \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + (s_{\text{SO}_2} - R \cdot \ln(Y_{\text{SO}_2_1})) \cdot n_{\text{SO}_2} + (s_{\text{N}_2_1} - R \cdot \ln(Y_{\text{N}_2_1})) \cdot n_{\text{N}_2_1} - (s_{\text{N}_2_2} - R \cdot \ln(Y_{\text{N}_2_2})) \cdot n_{\text{N}_2_2} - (s_{\text{O}_2} - R \cdot \ln(Y_{\text{O}_2_1})) \cdot n_{\text{O}_2_2} - (s_{\text{fuel}} \cdot P_m_{\text{fuel}}) / P_m_{\text{fuel}}$$

$$T_3 = 727 + 273 \text{ [K]}$$

$$P_3 = 100 \text{ [KPa]}$$

$$T_2 = 25 + 273 \text{ [K]}$$

$$P_2 = 100 \text{ [KPa]}$$

$$T_f = 727 + 273 \text{ [K]}$$

$$P_m_{\text{fuel}} = 99,996 \text{ [Kg/Kmol]}$$

$$Q_f = -28975 \text{ [KJ/Kg]} \{ \text{Valor obtenido del balance de energía} \}$$

$$R = 8,314$$

"Products"

$$s_{\text{CO}_2} = \text{ENTROPY}(\text{CO}_2; T=T_3; P=P_3)$$

$$s_{\text{H}_2\text{O}} = \text{ENTROPY}(\text{H}_2\text{O}; T=T_3; P=P_3)$$

$$s_{\text{SO}_2} = \text{ENTROPY}(\text{SO}_2; T=T_3; P=P_3)$$

$$s_{\text{N}_2_1} = \text{ENTROPY}(\text{N}_2; T=T_3; P=P_3)$$

$$Y_{\text{CO}_2_1} = n_{\text{CO}_2} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2_1})$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}_1} = n_{\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2_1})$$

$$Y_{\text{SO}_2_1} = n_{\text{SO}_2} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2_1})$$

$$Y_{\text{N}_2_1} = n_{\text{N}_2_1} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2_1})$$

$$Y_{T_2} = Y_{\text{CO}_2_1} + Y_{\text{H}_2\text{O}_1} + Y_{\text{SO}_2_1} + Y_{\text{N}_2_1}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 7,36$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 4,7$$

$$n_{\text{SO}_2} = 0,068$$

$$n_{\text{N}_2_1} = 36,73$$



"Reactivos"

$$s_{\text{fuel}} = 1,6333$$

$$s_{\text{N2}_2} = \text{ENTROPY}(\text{N2}; T=T2; P=P2)$$

$$s_{\text{O2}} = \text{ENTROPY}(\text{O2}; T=T2; P=P2)$$

$$n_{\text{fuel}} = 1$$

$$n_{\text{N2}_2} = 36,73$$

$$n_{\text{O2}_2} = 9,77$$

[4].Correlaciones

{HHV (Higher Heating)}

"Experimental Correlation: Dulong (exp)(COAL)"

$$\text{HHV} = 0,3383 \cdot C + 1,443 \cdot (H - O/8) + 0,0942 \cdot S \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: Channiwala and Parikh (MIXTED WASTE)"

$$\text{HHV} = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot \text{ASH} \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation:Boie and Vondracek (COAL)"

$$\text{HHV} = 2,326 \cdot 10^{-5} \cdot (15,122 \cdot C + 50,000 \cdot H + 4,500 \cdot S + 2,700 \cdot N - 7,711 \cdot O) \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation:Vondracek "

$$\text{HHV} = 4,1868^{(-3)} \cdot (85 \cdot C + 27 \cdot H + 25 \cdot S - 27 \cdot O) \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: Mason y Gandhi (COAL)"

$$\text{HHV} = 0,472 \cdot C + 1,48 \cdot H + 0,193 \cdot S + 0,107 \cdot \text{ASH} - 12,29 \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

" Experimental Correlation: Given et al. (1986) (COAL)"

$$\text{HHV} = 0,3278 \cdot C + 1,419 \cdot H + 0,09257 \cdot S - 0,1379 \cdot O + 0,637$$

"Experimental Correlation: Sheng and Azevedo (BIOMASS)"

$$\text{HHV} = -1,3675 + 0,3137 \cdot C + 0,7009 \cdot H + 0,0318 \cdot (100 - C - H - \text{ASH}) \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$

"Experimental Correlation: IGT (Bituminous coal)"

$$\text{HHV} = 0,341 \cdot C + 1,3221 \cdot H + 0,1232 \cdot S + 0,1198 \cdot (O + N) - 0,0153 \cdot \text{ASH} \quad \{\text{MJ/Kg}\}$$



{Specific heat}

$$"Cp_Kirov = 0,594 + (5,86 \cdot 10^{-4}) \cdot T"$$

$$"Cp_Tomeczek = 0,91 + 2,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2"$$

$$"Cp_Agroskin = 1012,53 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) \text{ {J/Kg K // } T(^{\circ}C) < 100}$$

$$"Cp_Fritz_and_Moser = 849 \cdot (1 + 0,008 \cdot VM) \cdot ((0,595 + 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot T) + (6,752 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) - (8 \cdot 10^{-10} \cdot T^3))" \text{ {J/Kg K // } T(^{\circ}C) < 150}$$

{Absolute Entropy}

$$"Abs_Entropy = 5,69 + 13,12 \cdot (H/C) + 14,19 \cdot (O/C) + 21,45 \cdot (N/C) + 0,0138 \cdot S" \text{ {(COAL)//}$$

Units: J/mol.carbon.K }

$$"Abs_Entropy = 0,0055 \cdot C + 0,095 \cdot H + 0,0096 \cdot O + 0,0098 \cdot N + 0,0138 \cdot S" \text{ {(BIOMASS)}$$

Units: kJ/kgK}

{ASH: Properties}

“Constituyentes de las cenizas (relación másica)”

$$SiO_2 = 54,06 \text{ [%]}$$

$$Al_2O_3 = 23,18 \text{ [%]}$$

$$Fe_2O_3 = 6,8 \text{ [%]}$$

$$CaO = 6,57 \text{ [%]}$$

$$MgO = 1,83 \text{ [%]}$$

$$TiO_2 = 1,05 \text{ [%]}$$

$$Na_2O = 0,82 \text{ [%]}$$

$$K_2O = 1,6 \text{ [%]}$$

$$SO_3 = 3,54 \text{ [%]}$$

$$P_2O_5 = 0,5 \text{ [%]}$$

$$Slagging_Index = (B_A) \cdot S$$

$$Fouling_Index = (B_A) \cdot Na_2O$$



"Silica ratio"

$$\text{Silica_ratio} = (\text{SiO}_2 \cdot 100) / (\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$$

"Silica / Alumina ratio"

$$\text{Ratio_Silica_Alumina} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$$

"Base/acid ratio"

$$(\text{B_A}) = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

"Base-to-acid ratio"

$$(\text{B_A_P}) = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5) / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

"Critical viscosity T^a"

$$T_{cv} = 1385,44 + 74,1 \cdot \text{B_A} \text{ {Kelvin}}$$

{Viscosity at 1426°C}

"Hoy et al. (1965)"

$$\log_{10}(\text{viscosity}) = 4,468 \cdot (\text{X})^2 + ((1,265 \cdot 10^4) / \text{T}) - 7,44$$

$$\text{T} = 1426 + 273$$

$$\text{X} = \text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$$

"Watt and Fereday (1969)"

$$\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 + \% \text{CaO} + \% \text{MgO} = 100$$

$$\log_{10}(\text{viscosity}) = ((10^7 \cdot \text{M}) / (\text{T} + 123,15)^2) + \text{C}$$

$$\text{T} = 1426 + 273$$

$$\text{M} = 0,00835 \cdot \text{SiO}_2 + 0,00601 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,109$$

$$\text{C} = 0,0415 \cdot \text{SiO}_2 + 0,0192 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,0276 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,016 \cdot \text{CaO} - 3,92$$



Anexo II. Ficheros biodiésel

[1]. Balance de materia

{Datos de entrada}

{Presión y temperatura de entrada del combustible}

P[1] = 100 [KPa]

T[1] = 25 [°C]

{Presión y temperatura de entrada del aire}

P[2] = 100 [KPa]

T[2] = 25 [°C]

{Presión y temperatura de los productos}

P[3] = 100 [KPa]

T[3] = 727 [°C]

"Combustible= Aceite de palma"

Exceso_aire = 25[%]

LAMBDA = 1,25

Aire_N = 79 [%]

Aire_O = 21 [%]

Base_fuel = 100 [kg]

{Composición}

"C = FracciónMolar_C "

"H = FracciónMolar_H "

"O = FracciónMolar_O "

{Reacción estequiométrica}

FracciónMolar_C = $(C/(C + H+ O))*100$

FracciónMolar_H = $(H/(C + H+ O))*100$

FracciónMolar_O = $(O/(C + H+ O))*100$

{Peso Molecular}



$$M_C = 12 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_H = 1 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_O = 16 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_{C_2} = 12 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_{H_2} = 2 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_{O_2} = 32 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ [kg/kmol]}$$

$$M_{\text{aire}} = \text{MOLARMASS}(\text{Air})$$

$$n_C = 16,8719$$

$$n_H = 32,5882$$

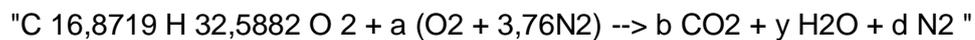
$$n_O = 2$$

$$n_C = C / M_C$$

$$n_H = H / M_H$$

$$n_O = O / M_O$$

{Reacción estequiométrica}



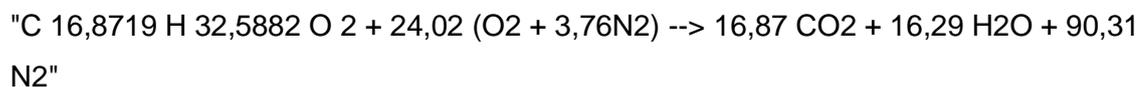
"Ajuste de coeficientes estequiométricos"

$$16,8719 = b$$

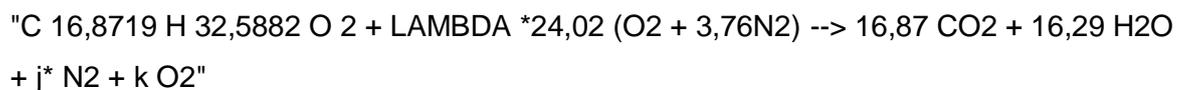
$$32,5882 = 2 \cdot y$$

$$2 \cdot a + 2 = 2 \cdot b + y$$

$$2 \cdot 3,76 \cdot a = 2 \cdot d$$



{Reacción real (LAMBDA > 1)}



$$\text{LAMBDA} \cdot a = b + 0,5 \cdot y + k$$

$$\text{LAMBDA} \cdot a \cdot 3,76 = j$$



"C 16,8719 H 32,5882 O 2 + LAMBDA *24,02 (O2 + 3,76N2) --> 16,87 CO2 + 16,29 H2O
+ 112,9 N2 + 5,005 O2"

{Air/Fuel ratio (theoretical dry air)}

"Requisito de O2 para una combustión completa"

Req_esteq_O2=n_C+(n_H/4)

N_entrando_O=(Aire_N/Aire_O)*Req_esteq_O2

"Requerimiento total teórico de aire seco para una combustión completa"

Req_AireSeco=(Req_esteq_O2*M_O2)+(N_entrando_O*M_N2)

Ratio_Theoretical_Air = Req_AireSeco/Base_fuel

"Requerimiento total actual de aire seco para una combustión completa"

Ratio_Actual_Air = Ratio_Theoretical_Air * LAMBDA

{Composición de los gases de combustión secos}

M_CO2 = MOLARMASS(CO2)

n_O2 = k

n_N2 = j

n_CO2 = b

n_CO2 = mass_CO2/ M_CO2

n_O2 = mass_O2/ M_O2

n_N2 = mass_N2/ M_N2

Cantidad_GasesSecos=n_CO2+n_O2+n_N2

{Orsat Analysis}

Orsat_CO2=(n_CO2/Cantidad_GasesSecos)*100

Orsat_O2=(n_O2/Cantidad_GasesSecos)*100



$$\text{Orsat_N2} = (n_{\text{N2}} / \text{Cantidad_GasesSecos}) * 100$$

{Fuel without moisture + Dry air}

$$\text{Fuel_DRY_AIR_mass} = (((\text{Req_esteq_O2} + n_{\text{O2}}) * M_{\text{O2}}) / \text{Base_fuel})$$

$$\text{Fuel_DRY_AIR_molar} = (((n_{\text{O2}} + \text{Req_esteq_O2}) * 1000) / \text{Base_fuel})$$

{Reactants (fuel + dry air)}

$$\text{Reactants} = ((\text{Base_fuel} + (\text{Req_esteq_O2} * (\text{Aire_N} / \text{Aire_O}) * M_{\text{N2}} + \text{Req_esteq_O2} * M_{\text{O2}})) / \text{Base_fuel}) * \text{LAMBDA}$$

{H/C, O/C, N/C molar ratio}

$$\text{ratio_H_C} = n_{\text{H}} / n_{\text{C}}$$

{C/H mass ratio}

$$\text{ratio_C_H} = (n_{\text{C}} / (\text{H} / M_{\text{H2}})) / 2$$

{Carbon Content}

$$\text{Carbon_content} = \text{C} / \text{Base_fuel}$$

{Oxygen Content}

$$\text{Oxygen_content} = (\text{mass_O2} / 2) / \text{Base_fuel}$$



[2]. Balance de energía

$$\text{Products} = n_{\text{CO}_2_2} \cdot (h_{\text{CO}_2_1}) + n_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot (h_{\text{H}_2\text{O}_2}) + n_{\text{N}_2_2} \cdot (h_{\text{N}_2_2})$$

$$\text{Reactants} = - n_{\text{O}_2_1} \cdot (h_{\text{O}_2_1}) - n_{\text{N}_2_1} \cdot (h_{\text{N}_2_1}) - hf_{\text{fuel}}$$

$$Q = \text{Products} + \text{Reactants}$$

$$Q_f = Q / Pm_{\text{fuel}}$$

$$Pm_{\text{fuel}} = 267,5$$

$$hf_{\text{fuel}} = 160,830 \cdot (1000) \text{ \{entálpia de formación obtenida a partir de Thermo Combustion\}}$$

$$h_{\text{O}_2_1} = \text{ENTHALPY}(\text{O}_2; T=25)$$

$$h_{\text{N}_2_1} = \text{ENTHALPY}(\text{N}_2; T=25)$$

$$h_{\text{N}_2_2} = \text{ENTHALPY}(\text{N}_2; T=727)$$

$$h_{\text{H}_2\text{O}_2} = \text{ENTHALPY}(\text{H}_2\text{O}; T=727)$$

$$h_{\text{CO}_2_1} = \text{ENTHALPY}(\text{CO}_2; T=727)$$

"número de moles entrada "

$$n_{\text{fuel}} = 1$$

$$n_{\text{O}_2_1} = 25,01895$$

$$n_{\text{N}_2_1} = 94,07$$

"número de moles de salida"

$$n_{\text{N}_2_2} = 94,07$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 16,2941$$

$$n_{\text{CO}_2_2} = 16,8719$$



[3]. Balance de entropía

$$S_g = ((-Q_f * P_m_{fuel} / T_f) + (s_{CO2} - R * \ln(Y_{CO2_1})) * n_{CO2} + (s_{H2O} - R * \ln(Y_{H2O_1})) * n_{H2O} + (s_{N2_1} - R * \ln(Y_{N2_1})) * n_{N2_1} - (s_{N2_2} - R * \ln(Y_{N2_2})) * n_{N2_2} - (s_{O2} - R * \ln(Y_{O2_1})) * n_{O2_2} - (s_{fuel} * P_m_{fuel})) / P_m_{fuel}$$

$$T3 = 727 + 273 \text{ [K]}$$

$$P3 = 100 \text{ [KPa]}$$

$$T2 = 25 + 273 \text{ [K]}$$

$$P2 = 100 \text{ [KPa]}$$

$$T_f = 727 + 273 \text{ [K]}$$

$$P_m_{fuel} = 267,5 \text{ [Kg/Kmol]}$$

$$Q_f = -28233 \text{ [KJ/Kg]}$$

$$R = 8,314$$

"Products"

$$s_{CO2} = \text{ENTROPY}(\text{CO2}; T=T3; P=P3)$$

$$s_{H2O} = \text{ENTROPY}(\text{H2O}; T=T3; P=P3)$$

$$s_{N2_1} = \text{ENTROPY}(\text{N2}; T=T3; P=P3)$$

$$Y_{CO2_1} = n_{CO2} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{N2_1})$$

$$Y_{H2O_1} = n_{H2O} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{N2_1})$$

$$Y_{N2_1} = n_{N2_1} / (n_{CO2} + n_{H2O} + n_{N2_1})$$

$$Y_{T_1} = Y_{CO2_1} + Y_{H2O_1} + Y_{N2_1}$$

$$n_{CO2} = 16,87$$

$$n_{H2O} = 16,29$$

$$n_{N2_1} = 90,31$$

"Reactivos"

$$s_{fuel} = 3,077$$

$$s_{N2_2} = \text{ENTROPY}(\text{N2}; T=T2; P=P2)$$



$$s_{O2} = \text{ENTROPY}(O2; T=T2; P=P2)$$

$$Y_{N2_2} = n_{N2_2} / (n_{N2_2} + n_{O2_2})$$

$$Y_{O2_1} = n_{O2_2} / (n_{N2_2} + n_{O2_2})$$

$$Y_{T_2} = Y_{N2_2} + Y_{O2_1}$$

$$n_{\text{fuel}} = 1$$

$$n_{N2_2} = 90,31$$

$$n_{O2_2} = 24,02$$

[4]. Correlaciones



{Cetate Number}

"CN_Bamgboye = 61,1 + (0,088*Myristate) + (0,133*Palmitate) + (0,152*Palmitoleate) - (0,101*Stearate) - (0,039*Oleate) - (0,243*Linoleate) - (0,395*Linolenate)"

"CN_Gopinath&Nagrajan = 62,2 + (0,017*Lauric) + (0,074*Myristic) + (0,115*Palmitic) + (0,077*Steric) - (0,103*Oleic) - (0,279*Lenoiec) - (0,366*Linolenic)"

"CN_Yung = 3,93*Nc - 15.936*Ndb"

"Nc (weighted avg. no. of carbon atoms); Ndb (weighted avg. no. of double bonds)"

{Kinematic viscosity (at 40°C)}

"Viscosity_ Yung = 0,235*Nc - 0,468*Ndb"

"ln(Viscosity_ RamirezVerduzco) = -12,503 + 2,496 + ln(Pm_fuel) - 0,178*Ndb"

"Viscosity_Su = 0,235*Nc - 0,468*Ndb"

{Flash Point}

"FP_Samavi = 284,1 + 3,861*Nc - 0,5154*Nc^(2) - (37,02/Ndb) + (2,372/Ndb^(2))"

"FP_Su = 23,362*Nc +4,854*Ndb"

"FP_Catoire= -84,794+0,621*Tb+ 37,813*rho"

"FP_Hshieh = -54,377 + 0,5883*Tb + 0,00022*Tb^2"

"FP_Metcalf = -84,794 + 0,6208*Tb + 37,8127*rho"

{Oxidation stability}

"OS_Sarin = 0,214*Palmitate + 0,671"

{Cloud Point}

"CP_Sarin = 0,526*Palmitate - 4,992"

"CP_Dunn = 5,5997+1,1014*COT "

{Pour Point}

"PP_Sarin = 0,571*Palmitate - 12,24"

"PP_Dunn = 3,8151 + 1,2489*COT "



{Cold filter plugging point}

"CFPP_Sarin = 0,511*Palmitate - 7,823"

"CFPP_Su = 18,019*Nc - 0,804*Ufame"

"CFPP_Dunn = 1,7914+0,8629*COT "



BIBLIOGRAFIA

- [5]. Strache H, Lant R. Kohlenchemie. Leipzig: Akademische Verlags-gesellschaft, 1924. p.476
- [6]. Schuster F. Brennstoff-Chem 1934;25:45-6. [8] Grummel ES, Davis IA. Fuel 1933;12:199-203
- [7]. Sumegi L. Magyar Mernok Epiteszegelyet Kozlonye 1939;73:345-6 Chem Abstr 1940;34:1459
- [8].IGT. Coal Conversion Systems Technical Data Book, DOE Contract EX 76-C-01-2286. Springfield, VA: NTIS, 1978.
- [9]. Vondracek R. Brennstoff-Chem 1927;8:22-3.
- [10].Chang YC. "Estimating heat of combustion for waste material". Pollut Engng 1979:29.
- [11].Beckman D, Elliot DC, Gevert B, Hornell C, Omtman A, Solantausta Y, Talenheimo V. "Techno-economic assessment of selected biomass liquefaction process". Report No. 697, VTT, Finlan, ESPOO, 1990.
- [12].Eisermann W., Johanson P., Conger W.L.: "Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash". Fuel Processing Technology 1980, 3, 39–53.
- [13].Tomeczek J., Palugniok H.: "Specific heat capacity and enthalpy of coal pyrolysis at elevated temperatures". Fuel Vol. 75, No. 9, 1996.
- [14]. A. Agroskin and E. I. Goncharov, Coke and Chemistry, 7 (1965) 9.
- [15].F. Hanrot, D. Ablitzer, J. L. Houzelot and M. Dirand, Fuel, 73 (1994) 305.
- [16].Bangboye AI, Hansen AC (2008). "Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition". Int Agrophys 22:21–29
- [17].Su, Y.C. and Liu, Y.A., 2011. "Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing", Ind. Eng. Chem. Res. 50, p. 6809
- [18]. Ceriani, R., Goncualves, C.B., Rabelo, J., Caruso, M., Cunha, A.C.C., Cavaleri, F.W., Batista, E.A.C., Meirelles, A.J.A., 2007. "Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds", J. Chem. Eng. Data 52, p. 965
- [19].Su, Y.C. and Liu, Y.A., 2011. "Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing". Ind. Eng. Chem. Res. 50, p. 6809.
- [20].Sarin, A., Arora, R., Singh, N.P., Sarin, R, Malhotra, R.K, & Kundu, K. (2009). "Effect of blends of biodiesel on cloud point and pour point". Energy, 34(11), 2016-2021.
- [21]. Dunn, R.O (1999). Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 76(1), 109-115.
- [22].Y.-C. Su, Y. Liu, C. A. Diaz Tovar and R. Gani, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 6809 (2011).
- [23].Samavi, M., Ghobadian, B., Ardjmand, M., & Seyfordini, A (2016). "Prediction of biodiesel properties and its characterization using fatty acid profiles". Korean Journal of Chemical Engineering, 33(7), 2042 – 2049.



- [24]. Catoire Laurent, Paulmier Stephanie, and Naudet Valeri, "Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35,9-13 (2006).
- [25]. Singh, Digambar; Sharma, Dilip; Soni, SL; Sharma, Sumit; Kumar Sharma, Pushpendra; Jhalani, Amit (2019). "A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel".
- [26]. H.L.Wenming Yang y D.Z.Wenbin Yu. "Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine", de *Applied Thermal Engineering*, ELSEVIER, 2018, pp. 310-318.
- [27]. F. Soto, M. Alves, J.C. Valdés, O. Armas, G. Rodrigues y L.Melo. "The determination of the activation energy of diesel and biodiesel fuels and the analysis of engine performance and soot emissions", de *Fuel Processing Technology*, ELSEVIER, 2018, pp.69-77.
- [28]. S. Thapa y N. Indrawan. "An overview on fuel properties and prospects of Jatropha biodiesel as fuel for engines" de *Environmental Technology & Innovation*, ELSEVIER, 2018, pp. 210-219.
- [29]. K. Subramanian, P. Nautiyal y M. Dastidar. "Production and characterization of biodiesel from algae", ELSEVIER, pp. 79-88, 2014.
- [30]. BIOENERGY EUROPE. *Statistical Report 2020*.
"https://bioplat.org/2020/12/16/bioenergy-europe-statistical-report-2020/"
- [31]. S. Baghdar Hosseini, K. Bashirnezhad, A.R. Moghiman, Y. Khazraii, N. Nikoofal. "Experimental Comparison of Combustion Characteristic and Pollutant Emission of Gas oil and Biodiesel".
- [32]. Comisión Nacional de los Mercados y Competencia. *Estadística de biocarburantes*.
"https://www.cnmc.es/estadistica/estadistica-de-biocarburantes"
- [33]. Biomasa en España. Generación de valor añadido y análisis prospectivo.
"https://documentos.fedea.net/pubs/eee/eee2020-01.pdf"
- [34]. Michael J. Moran and Howard N. Shapiro (2004). *Fundamentos de Termodinámica Técnica*
- [35]. Roberto García, Consuelo Pizarro, Antonio G.Lavín, Julio L. Bueno. "Biomass proximate analysis using thermogravimetry", de *Bioresource Technology*, ELSEVIER, 2013.
- [36]. Zaid, Mohammad Zahari Sukimi Mat; Wahid, Mazlan Abdul; Mailah, Musa; Mazlán, Mohammad Amri; Saat, Aminuddin." Coal combustion analysis tool in coal fired power plant for slagging and fouling guidelines"