

Combustión de Biomasa - Laboratorio 2018

Determinación del Poder Calorífico

1. Objetivo

Se determinará el poder calorífico superior, a volumen constante, de una biomasa dada. Para ello se empleará un calorímetro adiabático Parr 6100.

2. Norma de referencia

- Norma UNE EN 14918; Biocombustibles sólidos, determinación del Poder Calorífico.

3. Materiales empleados

- Calorímetro Adiabático con sus correspondientes implementos (Bomba, crisol, cubeta, agitador, termómetro).
- Hilo de algodón o alambre fusible según corresponda.
- Combustible auxiliar.
- Prensa para pellets.
- Balanza de precisión.
- Cilindro de oxígeno.
- Implementos de laboratorio (pipetas, vasos, bureta graduada, etc.)

4. Definición

Se define como poder calorífico de una sustancia a la cantidad de calor liberada en la combustión completa por unidad de masa (o volumen o mol), cuando los productos de la combustión son llevados a la temperatura inicial de los reactivos. Según los métodos de ensayo empleados se fijan determinadas condiciones, que son las diferentes variables que afectan el valor a obtener¹:

- **Poder calorífico a volumen constante y superior** - Q_v^s . Es a volumen constante porque se trabaja en un recipiente cerrado, de paredes rígidas. Superior porque el agua, producto de la combustión, condensa totalmente.
- **Poder calorífico inferior a volumen constante** - Q_v^i . El agua formada en la combustión permanece en estado de vapor.
- **Poder calorífico superior a presión constante** - Q_p^s . Se realiza en un calorímetro de flujo a presión atmosférica y el agua formada en la combustión condensa totalmente.
- **Poder calorífico inferior a presión constante** - Q_p^i . El agua formada en la combustión permanece en estado de vapor.

5. Procedimiento general

El calorímetro es un equipo que permite hallar el poder calorífico de un combustible, básicamente mediante el cálculo del calor liberado en una combustión completa. Dicha combustión se produce en un recipiente rígido llamado bomba calorimétrica, y el calor liberado se calcula mediante la medición del aumento de temperatura del agua en que está inmersa dicha bomba, dentro de una cubeta. Para obtener resultados precisos, se realizan diversas correcciones a los parámetros registrados y se consideran los efectos debido a las propias condiciones del experimento que difieren de las 'condiciones normales' y afectan el resultado obtenido.

El ensayo resumidamente consiste en realizar la combustión de una cantidad conocida de biomasa, que se encuentra en un crisol dentro de la bomba calorimétrica. Por medio de electrodos que hacen parte de la bomba, y mediante un hilo de algodón (o alambre fusible), se aporta la energía necesaria para que se produzca la ignición. Dentro de la bomba también se coloca una pequeña cantidad de agua destilada para lograr que el agua producto de combustión condense por tener un ambiente saturado, y así estar en las hipótesis del poder calorífico superior. Para favorecer la

¹La técnica a volumen constante se aplica a sólidos y líquidos, en tanto la técnica de flujo se aplica a combustibles gaseosos.

combustión completa, esta se produce en una atmósfera muy rica en oxígeno que es inyectado a presión. En la Figura 1 se puede observar un esquema de la configuración del calorímetro y sus principales partes, y en el Anexo C se muestran imágenes de los implementos ya mencionados.

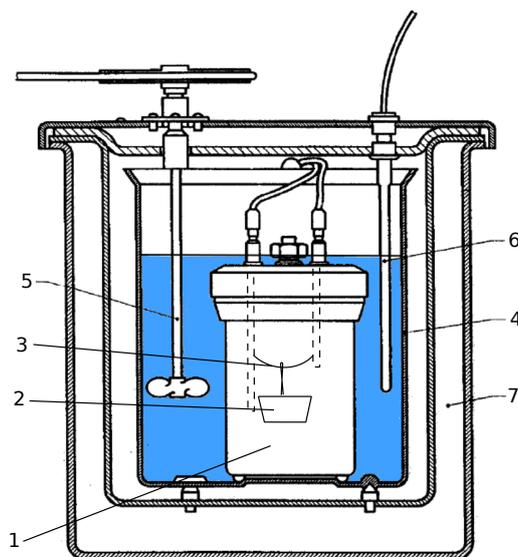


Figura 1: Esquema del Calorímetro

1. Bomba calorimétrica, 2. Crisol, 3. Alambre fusible e hilo, 4. Recipiente calorimétrico,
5. Agitador, 6. Termómetro, 7. Camisa de aislamiento

Luego de producida la combustión, se mide la temperatura del agua hasta que ésta alcanza un máximo y se mantiene constante. Una vez concluido el ensayo en el calorímetro, es necesario realizar correcciones debido al calor liberado por la formación de ácidos, que en condiciones normales, donde no se tiene una atmósfera tan rica en oxígeno, no se producirían. También se consideran el calor desprendido para generar la ignición (por el hilo de algodón o alambre fusible), el trabajo aportado por el agitador para mantener una temperatura uniforme del agua en la cubeta, y el hecho de que el ensayo no sea idealmente adiabático.

6. Configuración previa del equipo

El equipo empleado permite calcular el poder calorífico de forma automática, ingresándole las correcciones y parámetros correspondientes, cumpliendo con lo especificado en la norma EN 14918. Para esto es necesario verificar las siguientes configuraciones para ser coherentes con el procedimiento y los métodos de corrección realizados por el usuario.

■ **Correcciones termoquímicas**

En **MAIN MENU** seleccionar **THERMOCHEMICAL CORRECTIONS**. Se tendrán dos columnas, una correspondiente a ensayos de determinación y otra de estandarización.²

En la columna correspondiente a *Determinación* verificar las siguientes opciones:

- *Fixed fuse: Off*. Permite ingresar la masa del hilo de algodón en cada ensayo.
- *Acid Correction: Entered HNO3*. Permite ingresar los mililitros de solución de *NaOH* utilizada para realizar la corrección por formación combinada de ácidos.
- *Fixed Sulfur: Off*. Permite ingresar el contenido porcentual de azufre del combustible para efectuar la corrección por formación de ácido sulfúrico.

En el mismo menú, seleccionar **CALCULATION FACTORS**, y verificar los parámetros del Cuadro 1,

<i>Acid Multiplier</i> 0,1	<i>Heat of Formation Nitric Acid</i> 14,1	<i>Fuse Multiplier</i> 4179,8
<i>Sulfur Multiplier</i> 0,3771	<i>Heat of Formation Sulfuric Acid</i> 36,1	<i>Sulfur Value is percent</i> ON

Cuadro 1: Parámetros

Con los valores definidos en el Cuadro 1 y los parámetros a ingresar, se calculan de forma automática los siguientes calores liberados que se restan para obtener el valor final del poder calorífico:

- $Q_{N,S}(cal) = (0,1)(14,1)[NaOH(ml)]$; Corrección combinada de ácido nítrico y ácido sulfúrico³
- $Q_S(cal) = (0,3771)(36,1)[S(\%)] [m_{fuel}(g)]$; Corrección adicional para el azufre.

²El modo de determinación corresponde a hallar el poder calorífico del combustible ensayado, teniendo como dato la constante del calorímetro, y en el modo estandarización se halla la constante del calorímetro a partir de un combustible con poder calorífico conocido (generalmente Ácido Benzoico). En el ítem 11 de la Sección 7.1 se especifican las constantes del calorímetro.

³Para que la corrección sea correcta, la solución de *NaOH* empleada debe prepararse con la concentración que se indica en el Anexo B

- $Q_{hilo}(cal) = (4179, 8)[m_{hilo}(g)]$; Calor liberado en la ignición por la combustión del hilo de algodón.

■ Auxiliar de Combustión

Debido a que en general no se logra una combustión completa cuando se ensaya biocombustibles sólidos, es necesario la incorporación de un combustible auxiliar que ayude a lograr la combustión completa. El calor liberado por la combustión de este combustible auxiliar se resta en forma automática por el equipo, por lo cual hay que introducir su poder calorífico (además de la masa a emplear del mismo posteriormente) y verificar que la configuración permite su utilización.

En **MAIN MENU** seleccionar **OPERATING CONTROLS**, luego **SPIKING CORRECTIONS** y verificar las siguientes condiciones;

- *Use Spiking: On.* Selecciona el uso de combustible auxiliar
- *Heat of Combustion of Spike: 4535,5 cal/g.* Es el poder calorífico del combustible auxiliar ($Q_{V_{aux}}^S$) que se va a usar. En este caso corresponde al poder calorífico del Etilenglicol.
- *Use Fixed Spike: Off.* Permite ingresar la masa del combustible auxiliar empleado en cada ensayo.

■ Método de Ensayo

El calorímetro permite dos formas de operación distintas, una donde registra todas las temperaturas hasta que ésta sea constante luego de alcanzar un máximo, y en la otra el equipo extrapola la curva de aumento de temperatura para calcular la temperatura máxima, resultando en un menor tiempo de operación. Se trabajará con el primer método descrito, por lo cual es necesario seleccionar en **MAIN MENU**, **OPERATING CONTROLS**, **METHOD OF OPERATION** y elegir la opción *Equilbrum*

7. Procedimiento

El procedimiento desarrollado a continuación se ajusta con lo establecido con la norma EN 14918, para un biocombustible sólido.

7.1. Preparación y comienzo del ensayo

1. Pesar el hilo de algodón que se utilizará y anotar su masa. Colocar el hilo enrollado sobre el alambre de forma tal que quede colgando sobre el crisol. En

caso de emplear una bomba con alambre fusible, sin hilo de algodón, ver el Anexo A. En las figuras 2(a) y 2(b) se ilustra la colocación del hilo de algodón y alambre respectivamente.

2. Llenar la cubeta (Figura 3(a)) con $2000 \pm 0,5g$ de agua destilada (se recomienda tarar la balanza con la cubeta vacía y así solo completar hasta la masa de agua requerida luego de cada ensayo) y colocarla dentro del calorímetro.
3. Agregar $1 \pm 0,1ml$ de agua destilada dentro de la bomba. Ver Figura 3(b)
4. Previo a definir la cantidad de biomasa a emplear, tener en cuenta que el peso total con el combustible auxiliar se encuentre entre $0,9g$ y $1,1g$, y estimar que el calor total liberado no supere las $8000cal$.
5. Pesar aproximadamente la biomasa a usar y formar un pellet con las prensas que muestran en la Figura 4. Esto en general favorece una buena combustión, pero también puede ensayarse con la biomasa esparcida dentro del crisol.
6. Tarar la balanza de precisión con el crisol que se va a usar, colocar el pellet dentro, pesar y anotar masa de la biomasa con aproximación de $0,1mg$.
7. Con el crisol sobre la balanza, agregar de a gotas el combustible auxiliar líquido verificando que se absorba de manera homogénea, y anotar su masa con aproximación de $0,1mg$.

Nota: Se puede comenzar un primer ensayo con $0,6g$ de biomasa e ir variando las proporciones hasta lograr una quema adecuada.

8. Cerrar la bomba (Figura 5(a)), teniendo cuidado que el hilo no se salga del crisol y con la válvula de purga abierta.
9. Cerrar la válvula de purga y proceder al llenado con O_2 :
 - Colocar la línea de llenado en la bomba, verificando que quede bien ajustada. Ver la Figura 5(b).
 - Verificar que la válvula principal de la reguladora de presión del cilindro de O_2 se encuentre abierta (Figura 6).
 - Para comenzar con el llenado, en **CALORIMETER OPERATION** del menú principal, presionar **O2 FILL**.
 - Mientras comienza el llenado de O_2 , controlar con la válvula secundaria de la reguladora que la presión de llenado sea $3000 \pm 200 kPa^4$. El llenado de

⁴Si no se logra una combustión completa puede ser favorable disminuir, dentro del rango permitido, la presión de trabajo en la bomba.

O_2 terminará de forma automática luego de 60s. **En caso de necesitar detener el proceso de llenado**, presionar nuevamente **O2 FILL**.

10. Colocar la bomba dentro de la cubeta con agua, conectando los electrodos antes de sumergirla completamente (para evitar tocar el agua y alterar la cantidad de agua pesada) y cerrar el calorímetro.
11. En **CALORIMETER OPERATION** del menú principal, seleccionar *Determination* mediante la opción **OPERATING MODE**. También en **CALORIMETER OPERATION** verificar que la constante del calorímetro⁵ sea la adecuada según la bomba a emplear, en *Bomb/EE*:
 - **Bomba 1** (Nueva): $C = 2400,0591 \text{ cal/}^\circ\text{C}$
 - **Bomba 2** (Vieja): $C = 2399,3385 \text{ cal/}^\circ\text{C}$
12. Para comenzar el ensayo presionar **START**
13. A continuación se piden los siguientes datos (para un ensayo de determinación):
 - *Accept Sample ID*; Aceptar el número de ensayo impuesto de forma automática o ingresar otro manualmente.
 - *Enter Bomb ID*; Ingresar el número de bomba que se esta usando.
 - *Enter Sample Weight*; Ingresar masa del biocombustible en gramos.
 - *Enter Spike Weight*; Ingresar masa del combustible auxiliar en gramos.
14. En **CALORIMETER OPERATION** se muestra el tiempo transcurrido del ensayo, indicando *PREPERIOD* antes de la ignición y *POSTPERIOD* luego de ésta (se emiten tres pitidos antes de la ignición). En caso de detectarse que no hubo combustión se detiene el ensayo de forma automática y lo indica con una alerta en la pantalla.

7.2. Procedimiento Final

15. Se indica que finalizó el ensayo mediante un pitido y un mensaje en la pantalla. Una vez finalizado, retirar la bomba de la cubeta y los electrodos (tratar de extraer la menor cantidad posible de agua).

⁵La constante del calorímetro representa un ‘calor específico efectivo’ de todo el sistema, expresado en $\text{cal/}^\circ\text{C}$. Es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de todo el sistema (agua en la cubeta más la propia cubeta, bomba y demás partes que cambien su temperatura). Al cambiar cualquier parte del equipo dicha constante debe ser nuevamente determinada, es por esto que se tiene una constante correspondiente a cada bomba empleada.

16. Abrir la válvula de purga de forma suave para extraer los gases a presión de la bomba. Este proceso de vaciado debe demorar como mínimo un minuto.
17. Una vez liberados los gases abrir la bomba y verificar que no existan restos de combustible sin quemar u hollín. En caso afirmativo descartar el ensayo.
18. Lavar con agua destilada todas las partes de la bomba que hayan estado en contacto con los gases de combustión, recolectando el agua de lavado en un vaso de precipitado o similar.
19. Colocar $NaOH$ ⁶ [0,1N] en una bureta graduada (como se muestra en la Figura 7) y por otro lado 2 gotas de Fenolftaleína como indicador sobre el agua de lavado. Dicho indicador hace que el agua de lavado permanezca incolora mientras sea ácida (ver el anexo B por detalles de su preparación).
20. Tratar el agua de lavado con el NaOH, esto es:
 - Anotar el nivel inicial de $NaOH$ en la bureta graduada.
 - Abrir la válvula de la bureta graduada lentamente, e ir agitando mientras gotas de $NaOH$ caen lentamente sobre el vaso de lavado. Realizar este proceso hasta apreciar que el agua de lavado pasa de su color transparente inicial a un leve fucsia. Tener en cuenta que si se agrega más $NaOH$ inmediatamente se adquiere un color fucsia fuerte, indicando que se pasó del punto deseado.
 - Observar el nivel final de $NaOH$ en la bureta graduada y anotar el total de $NaOH$ utilizado, en mililitros.
21. Introducir los valores finales de las correcciones termo-químicas en el calorímetro; En el menú principal seleccionar **REPORT**, elegir los ensayos a mostrar según *Determination Only/Standardization Only*, luego presionar **SELECT FROM LIST**, seleccionar según el número de ID el ensayo correspondiente y presionar **DISPLAY**, donde de forma automática se requerirán las siguientes correcciones:
 - *Final Fuse*: Introducir en gramos la masa del hilo de algodón utilizado. Si se emplea una bomba donde no se utiliza hilo de algodón y solo alambre, introducir la masa equivalente de éste (Ver Anexo A).

⁶Es importante no dejar NaOH en la bureta graduada más tiempo del que se está realizando los ensayos, ni usarlo si quedó de un día anterior, ya que al estar abierto a la atmósfera absorbe CO₂, variando sus propiedades como solución básica. Si se tiene una cantidad elevada de $NaOH$ para varios ensayos, su recipiente debe permanecer siempre tapado

- *Final Acid*: Introducir en mililitros la cantidad de $NaOH$ utilizada para neutralizar el agua de lavado.
 - *Final Sulfur*: Introducir en porcentaje la cantidad de azufre presente en el combustible (en general las biomásas tiene un contenido despreciable del mismo).
22. Una vez introducidas las correcciones se muestra el valor final del poder calorífico hallado, identificado con el número de ensayo asignado.

8. Cálculos

En la Ecuación 1 se expresa el cálculo realizado para hallar el poder calorífico del combustible ensayado, en función de las correcciones realizadas y los parámetros ingresados. En la misma, el término ΔT_c refiere al incremento de temperatura del agua, corregida debido a que el ensayo no es idealmente adiabático y a que hay un aporte de trabajo debido al agitador, m_b es la masa de biomasa empleada y m_{aux} la masa del combustible auxiliar.

$$Q_V^S(cal/g) = \frac{C\Delta T_c - Q_{N,S} - Q_S - Q_{hilo} - m_{aux}Q_{Vaux}^S}{m_b} \quad (1)$$

La norma exige como requisito para definir un valor medio del poder calorífico, considerar al menos dos ensayos exitosos con una diferencia entre los mismos menor a $28,7cal/g$

Anexos

A. Uso de Bomba con Alambre Fusible

Cuando se usa bombas que emplean alambre fusible, no es necesario el uso de un hilo de algodón. Se forma un arco con el alambre sujetado desde los electrodos, de forma tal que quede en contacto (o muy próximo) al combustible y sea el propio alambre que aporta la energía inicial de ignición (ver la Figura 2(b)). Se recomienda usar siempre 10 *cm* de alambre, pesar el alambre a utilizar y luego del ensayo pesar lo que no se fundió, obteniendo así por diferencia la masa de alambre a usar en la corrección.

Como el calorímetro tiene ingresado el poder calorífico del hilo de algodón, es necesario realizar un cálculo para ingresar la masa de alambre que se consumió, como equivalente en masa de hilo de algodón. Considerando que se tiene un alambre que libera 1400 cal/g, en la Ecuación 2(b) se detalla dicho cálculo.

$$m_{eq}(g) = \frac{1400(cal/g_{al})}{4179,8(cal/g_{hilo})} \times m_{al}(g) = 0,3379 \times m_{al}(g) \quad (2)$$

Por lo tanto, en el ítem 21 de la Sección 7.2, donde se pide ingresar la masa de hilo de algodón consumida (*Final fuse*), ingresar en su lugar m_{eq} de la Ecuación 2(b).

B. Preparación de soluciones para correcciones termoquímicas

Las siguientes soluciones son preparadas según la norma UNE-EN 14918.

■ Solución de hidróxido sódico (NaOH)

Según la norma se debe usar una solución de *NaOH* con concentración $c(NaOH)=0,1 \text{ mol/l}$.

Para esto disolver 4 gramos de *NaOH* en 1 litro de agua destilada (o proporciones equivalentes). Si se tiene *NaOH* en forma de lentejas o similar, triturarlas en un mortero hasta alcanzar un polvo fino y luego disolverlo en agua destilada.

■ Fenolftaleina

Se debe usar como indicador fenolftaleina con concentración $c=10 \text{ g/l}$. Para su preparación disolver 2,5 g de Fenolftaleina en 250 ml de Etanol al 95 % (V/V).

C. Imágenes ilustrativas

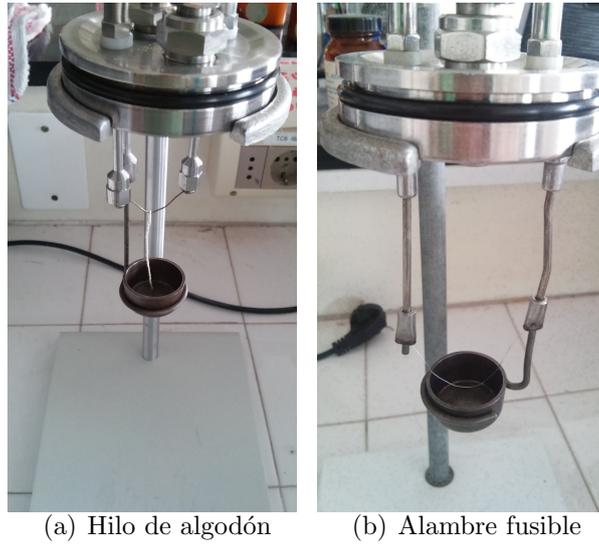


Figura 2: Colocación de hilo de algodón o alambre fusible



Figura 3:



(a)



(b)

Figura 4: Prensas para pellets



(a) Bomba calorimétrica



(b) Bomba con línea de O₂

Figura 5:



Figura 6: Reguladora de presión



Figura 7: Buretas graduadas