

Combustión de Biomasa

Repaso de Teoría de combustión

Prof. Dr. Ing. Pedro Curto-Risso¹

1. pcurto@fing.edu.uy - Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial - Facultad de Ingeniería - UdelaR

Setiembre / Octubre 2024



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

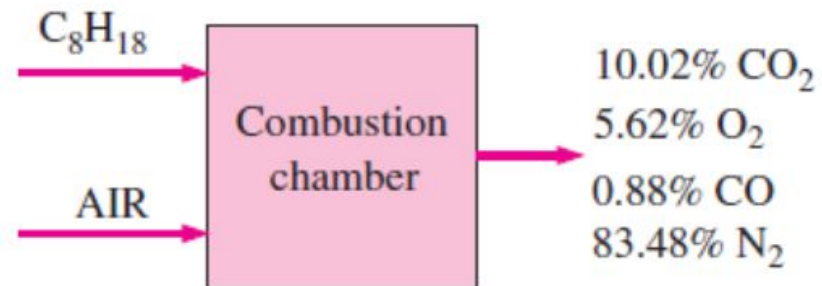
Esquema de la presentación



1. **Termodinámica de la combustión**
2. Equilibrio Químico
3. Cinética Química
4. Mecanismos de Reacción

Repaso de combustión

- La combustión completa de compuestos con H y C producen CO_2 y H_2O
- Las reacciones pueden no ser completas y forman otros compuestos, ej. CO , H_2



Termodinámica de la combustión

La energía total de una sustancia es la suma de diversas formas de energía. Cuando hay un flujo suelen sumarse la energía y el trabajo que puede realizar el flujo, dando una función de estado llamada Entalpía.

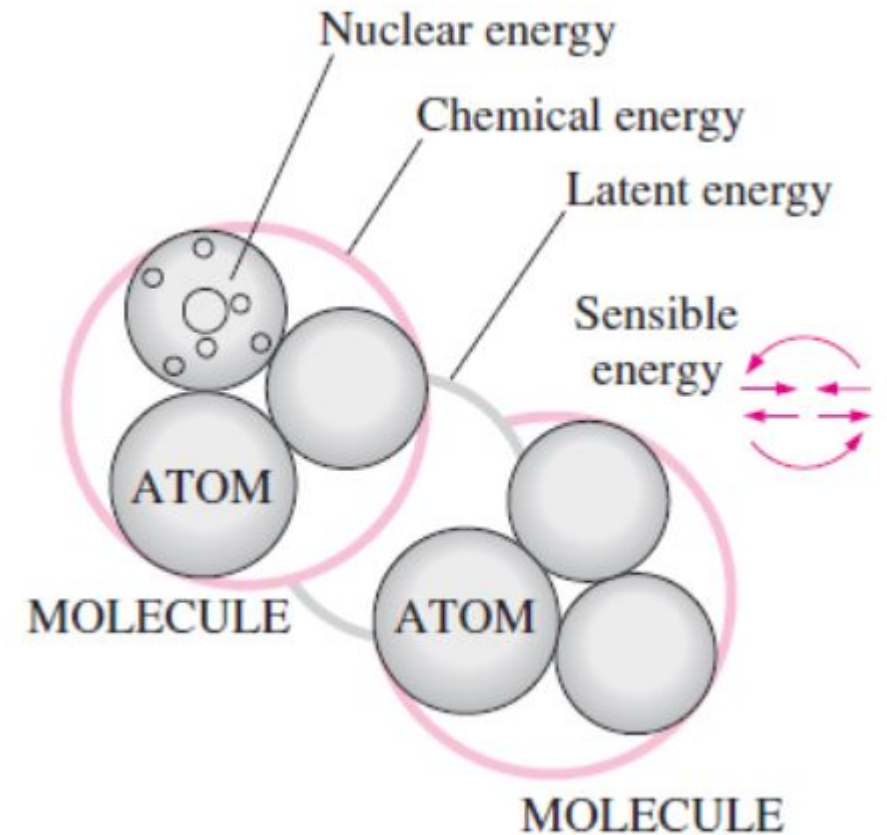
Podemos identificar varios componentes:

Entalpía sensible: asociada a las variaciones de temperatura

Entalpía latente: asociada a variaciones del estado de agregación (sólido, líquido, gaseoso)

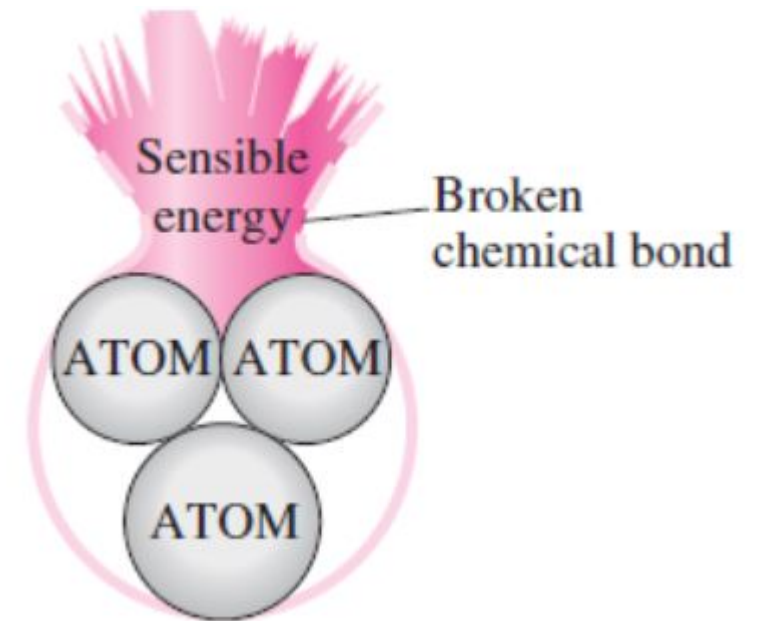
Entalpía de formación: asociada a la energía de los enlaces químicos entre los átomos que forman la molécula.

Energía nuclear: asociada a la integridad del átomo. En este caso no se considerarán reacciones nucleares, por lo que no será considerada



Termodinámica de la combustión

- En un proceso de **combustión** se **rompen y se forman enlaces**, se desarmen antiguas moléculas y se arman nuevas moléculas.
- Estos procesos liberan y consumen energía, particularmente en el proceso de **oxidación** hay una **liberación neta de energía** química.
- Dado que los átomos se recombinan y no se destruyen, la **masa total se conserva**.
- Sin embargo como la estructura molecular cambia, **no necesariamente** (y en general no sucede) **se conservan** los **moles** totales.



Termodinámica de la combustión

En un sistema reactivo hay que tener cuidado al evaluar las funciones de estado en el balance de energía (u y h). Cuando se trabaja con sistemas donde las sustancias no cambian su composición y se evalúan variaciones de energía (o entalpía), las energías (o entalpías) en el origen de referencia, se terminan cancelando. Pero cuando hay un cambio de composición, reordenamiento de los átomos para formar compuestos diferentes, las energías en el origen de referencia son diferentes y hay que tenerlas en cuenta.

Por lo tanto **es necesario definir un origen** de una función de estado para cada compuesto del sistema.

Se define un estado de referencia para el cual la entalpía sensible y latente es cero

- $T_{ref} = 25^{\circ}\text{C}$ ($298,15\text{K}$).
- Un estado de agregación del agua (agua líquida o vapor).

Termodinámica de la combustión

Entalpía sensible:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \longrightarrow h_s(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_p dT$$

Entalpía latente (la única especie considerada que puede estar en estado líquido o gaseoso es H₂O)

$$h_{fg} = h_{vap.}(T, P) - h_{líq.}(T, P)$$

The diagram shows three arrows originating from the equation $h_{fg} = h_{vap.}(T, P) - h_{líq.}(T, P)$ and pointing to different expressions for h_l :

- Top arrow: labeled "Agua vap y ref agua líquida" (Water vapor and reference liquid water), pointing to $h_l = x_{H_2O} h_{fg}$.
- Middle arrow: labeled "Agua igual estado que ref." (Water same state as reference), pointing to $h_l = 0$.
- Bottom arrow: labeled "Agua liq y ref agua vap" (Liquid water and reference water vapor), pointing to $h_l = x_{H_2O} (-h_{fg})$.

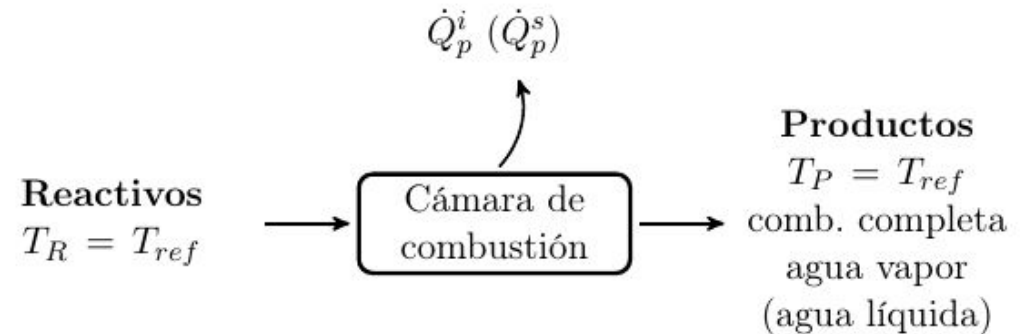
Termodinámica de la combustión

El Poder Calorífico es el calor liberado, por unidad de combustible, en una reacción de combustión completa, donde el estado de los reactivos es igual al estado de los productos.

El **poder calorífico** es **igual** a la **entalpía liberada** en una reacción de **combustión** completa en un proceso a presión constante.

Se identifican dos poderes caloríficos:

- El poder calorífico superior (Q_p^s) cuando el agua en los productos sale en estado líquido
- El poder calorífico inferior (Q_p^i) cuando el agua en los productos sale en estado de vapor.



$$Q_p^s = Q_p^i + \gamma h_{fg}$$

h_{fg} es la entalpía latente a la temperatura de referencia y γ la cantidad de agua por unidad de combustible.

Termodinámica de la combustión

Entalpía de formación es la entalpía necesaria para formar la molécula a partir de un estado de referencia de cada átomo.

$$h_q = h_{f,i}^o(T_{ref})$$

Suele incluirse el término latente dentro de la entalpía de formación. Por lo tanto la entalpía de la especie i sería.

$$h_i(T) = h_{f,i}^o(T_{ref}) + h_{s,i}(T)$$

Relación entre h_f^o y poder calorífico:

$$Q_p^i = h_{f,fuel}^o - \left[\beta h_{f,CO_2}^o + \gamma h_{f,H_2O,(g)}^o + \delta h_{f,SO_2}^o \right]$$

Sustancia	Símbolo	Estado	Entalpía de formación h_f^o (kJ/kmol)
Acetileno	C ₂ H ₂	Gas	226.899,44
Amoníaco	NH ₃	Gas	-46.222,27
Argón	A	Gas	0,00
Benceno	C ₆ H ₆	Gas	82.982,38
Butano-n	C ₄ H ₁₀	Gas	-126.232,02
Butano-1	C ₄ H ₈	Gas	-125,60
Carbono	C	Grafito	0,00
Dióxido de Carbono	CO ₂	Gas	-393.776,08
Monóxido de Carbono	CO	Gas	-110.597,25
Dodecano-n	C ₁₂ H ₂₆	Gas	-291.066,34
Etano	C ₂ H ₆	Gas	-84.724,08
Etileno	C ₂ H ₄	Gas	52.318,25
Heptano-n	C ₇ H ₁₆	Gas	-187.945,45
Hexano-n	C ₆ H ₁₄	Gas	-167.304,53
Hidrógeno	H ₂	Gas	0,00
Acido Sulfhídrico	H ₂ S	Gas	-20.159,44
Metano	CH ₄	Gas	-74.897,67
Óxido Nítrico	NO	Gas	90.434,88
Nitrógeno	N ₂	Gas	0,00
Octano-n	C ₈ H ₁₈	Gas Líquido	-208.586,38 -250.119,43
Oxígeno	O ₂	Gas	0,00
Pentano-n	C ₅ H ₁₂	Gas	-146.538,00
Propano	C ₃ H ₈	Gas	-103.916,38
Dióxido de Azufre	SO ₂	Gas	-297.095,33
Agua	H ₂ O	Gas Líquido	-241.988,25 -286.031,29
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	-277.510,00

Termodinámica de la combustión

Otra forma de representar la entalpía específica de una especie i:

$$h_i = (h_s + h_l + h_q)_i$$

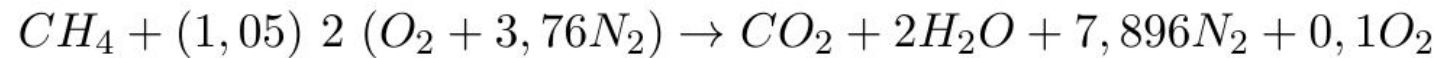
Desarrollando un poco más los términos se puede decir que la entalpía de una mezcla de i especies a una temperatura T, con agua en estado de vapor vapor, para un origen de entalpías ($h=0$) de $T=T_{ref}$ y el agua en estado líquido:

$$h = \sum_i \left(x_i \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT \right) + x_{H_2O} h_{fg} + \sum_j (x_j h_{q,i})$$

Donde x_i es la fracción de la especie i y $C_{p,i}$ es el calor específico de la especie i.

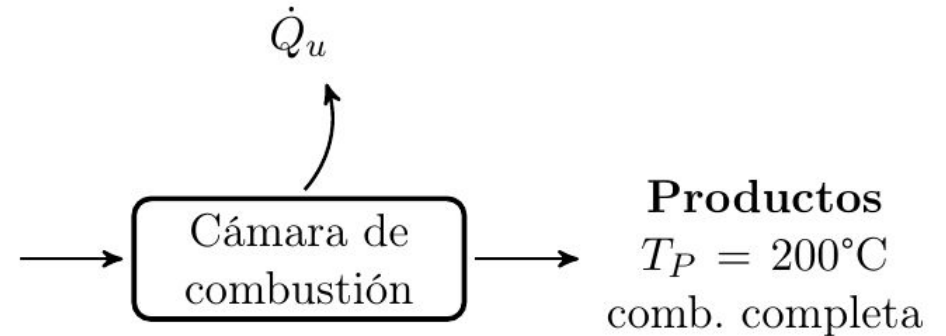
Termodinámica de la combustión

Ejemplo de un balance de energía a un sistema reactivo (combustión de metano)



$$\frac{dU}{dt} = -\dot{Q}_u - \dot{W} + \sum_i \dot{m}_e h_e - \sum_j \dot{m}_s h_s$$

Reactivos
 $T_R = 25^\circ\text{C}$
 $E = 5\%$



$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & \dot{n}_{CH_4} [(h_q + h_s + h_l)_{CH_4} + G_a (h_q + h_s + h_l)_{air}] \\ & - \dot{n}_{CH_4} [(h_q + h_s + h_l)_{CO_2} + 2(h_q + h_s + h_l)_{H_2O} \\ & + 7,896(h_q + h_s + h_l)_{N_2} + 0,1(h_q + h_s + h_l)_{O_2}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & 0,03[-74.897,67] - 0,03[(-393.776,08 + 7.119,6) + 2(-241.988,25 + 5.982,7) \\ & + 7,896(5.118,0) + 0,1(5.254,0)] \end{aligned}$$

$$\dot{Q}_u = 22,3\text{MW}$$

Esquema de la presentación

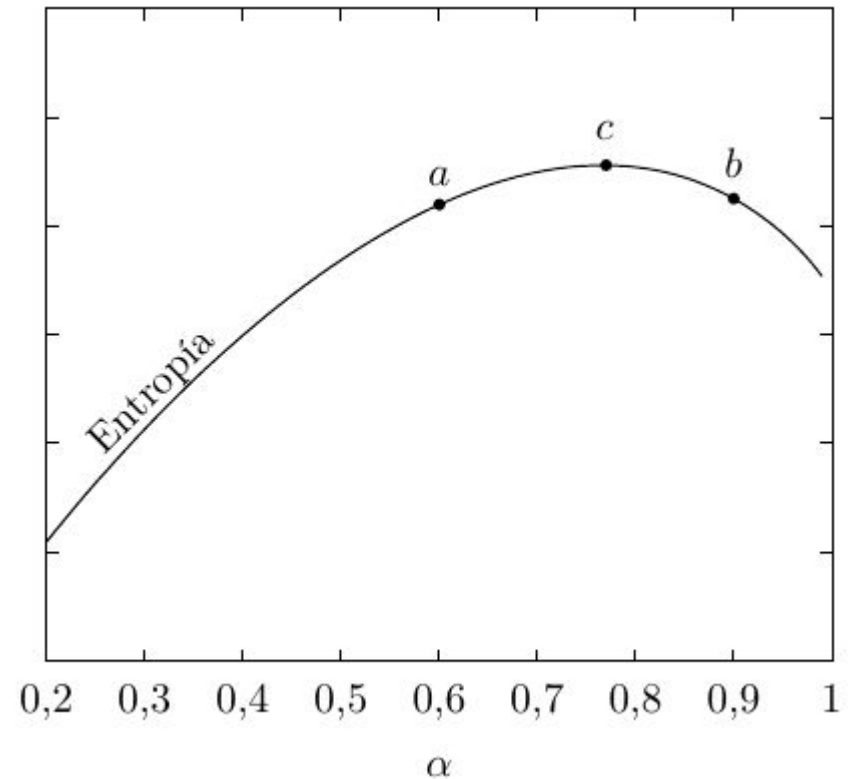
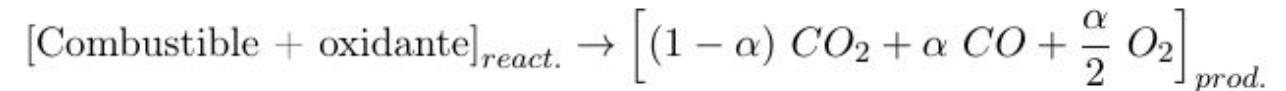


1. Termodinámica de la combustión
2. **Equilibrio Químico**
3. Cinética Química
4. Mecanismos de Reacción

Equilibrio Químico

En una reacción de combustión en un sistema adiabático, se cumple que $dS \geq 0$.

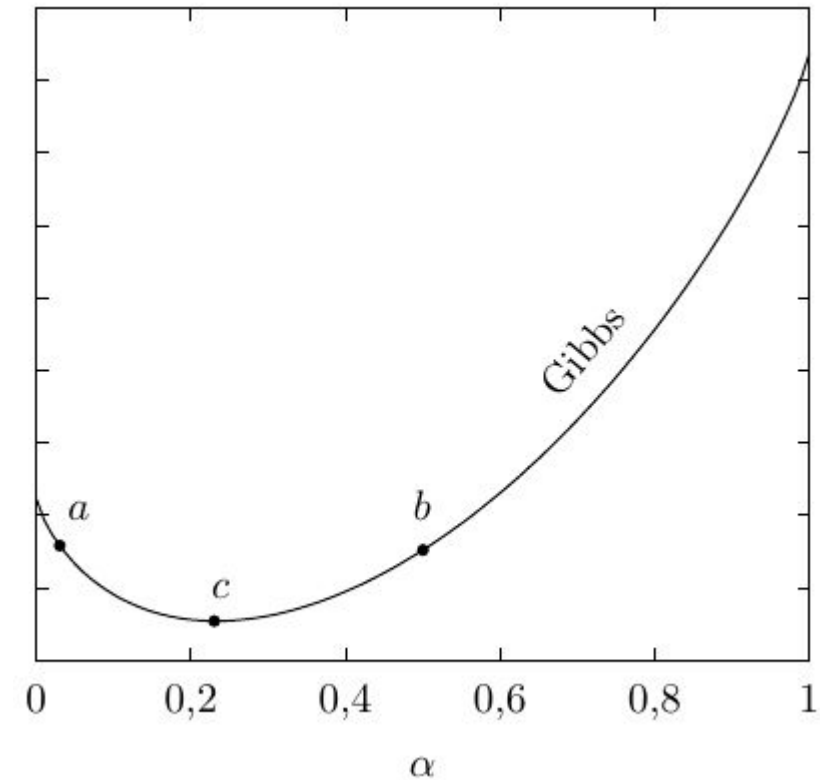
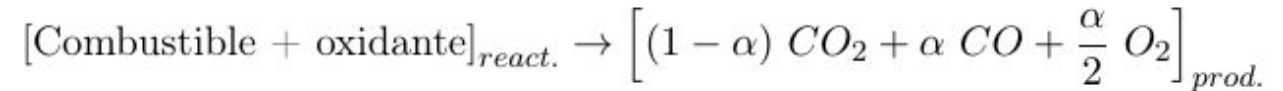
Por lo tanto si partimos de un estado “a” o un estado “b”, solamente puedo subir la Entropía. Cuando se alcanza el punto “c” no puede subir la Entropía, por lo tanto permanecerá ahí, hasta que haya una perturbación. Esto representa una condición de equilibrio químico ($dS=0$).



Equilibrio Químico

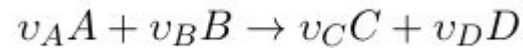
Considerando la energía libre de Gibbs $G=H-TS$ en un sistema a T y P constantes, se puede demostrar que $G \leq 0$

Por lo tanto si partimos de un estado “a” o un estado “b”, solamente puede bajar G . Cuando se alcanza el punto “c”, G no puede bajar más, por lo tanto permanecerá ahí hasta que haya una perturbación. Esto representa una condición de equilibrio químico, $dG=0$.



Equilibrio Químico

Considerando la siguiente reacción de equilibrio químico, a T y P constantes.



Se puede deducir que si se cumple que $dG=0$, entonces existe una constante k_p que depende de la temperatura y la estequiometría de la reacción tal que:

$$k_P(T) = e^{-\left(\frac{\Delta G^o(T)}{RT}\right)}$$

Y a su vez:

$$k_P(T) = \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \left(\frac{1}{P_{ref}}\right)^{v_C+v_D-v_A-v_B}$$

$$\Delta G^o(T) = v_A [\tilde{g}_A^o(T)] + v_B [\tilde{g}_B^o(T)] - v_C [\tilde{g}_C^o(T)] - v_D [\tilde{g}_D^o(T)]$$

O bien:

$$k_P(T) = \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^{v_C+v_D-v_A-v_B}$$

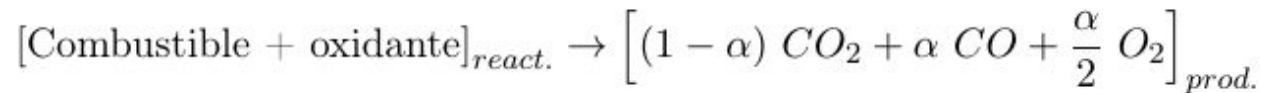
Equilibrio Químico

Table 2.2 Equilibrium compositions at various temperatures and pressures for $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

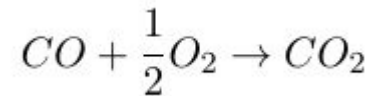
	$P = 0.1 \text{ atm}$	$P = 1 \text{ atm}$	$P = 10 \text{ atm}$	$P = 100 \text{ atm}$
$T = 1500 \text{ K}, \Delta G_7^\circ = 1.5268 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	$7.755 \cdot 10^{-4}$	$3.601 \cdot 10^{-4}$	$1.672 \cdot 10^{-4}$	$7.76 \cdot 10^{-5}$
χ_{CO_2}	0.9988	0.9994	0.9997	0.9999
χ_{O_2}	$3.877 \cdot 10^{-4}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	$8.357 \cdot 10^{-5}$	$3.88 \cdot 10^{-5}$
$T = 2000 \text{ K}, \Delta G_7^\circ = 1.10462 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.0315	0.0149	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$3.243 \cdot 10^{-3}$
χ_{CO_2}	0.9527	0.9777	0.9895	0.9951
χ_{O_2}	0.0158	0.0074	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$1.622 \cdot 10^{-3}$
$T = 2500 \text{ K}, \Delta G_7^\circ = 6.8907 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.2260	0.1210	0.0602	0.0289
χ_{CO_2}	0.6610	0.8185	0.9096	0.9566
χ_{O_2}	0.1130	0.0605	0.0301	0.0145
$T = 3000 \text{ K}, \Delta G_7^\circ = 2.7878 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.5038	0.3581	0.2144	0.1138
χ_{CO_2}	0.2443	0.4629	0.6783	0.8293
χ_{O_2}	0.2519	0.1790	0.1072	0.0569

Equilibrio Químico

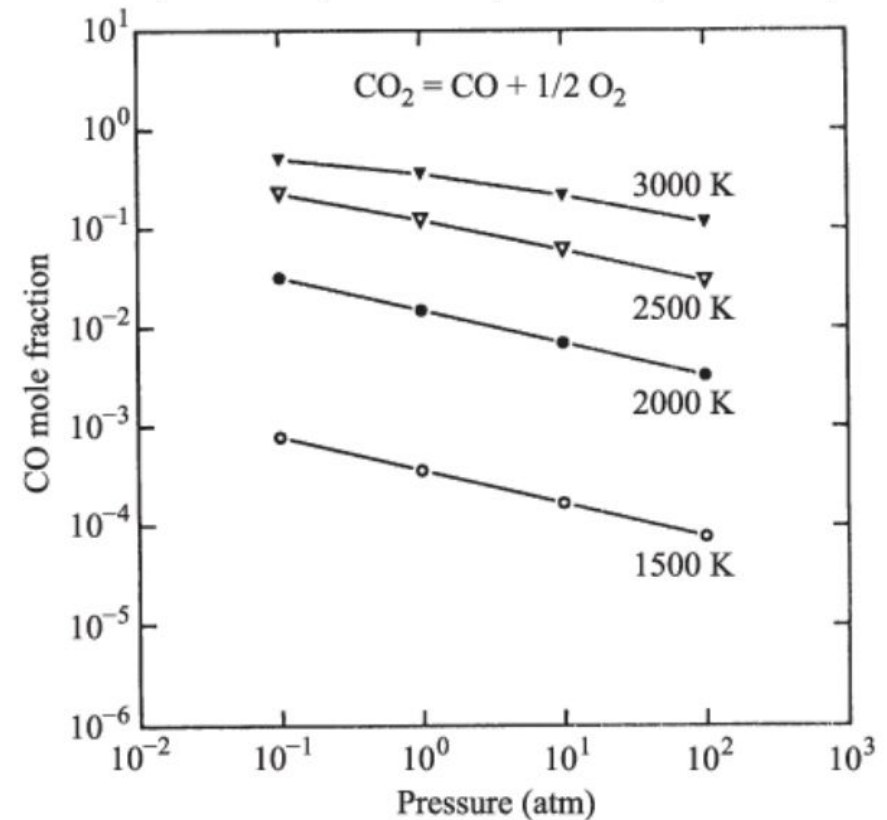
Efecto de la temperatura y la presión en la disociación del CO_2



Reacción en equilibrio considerada

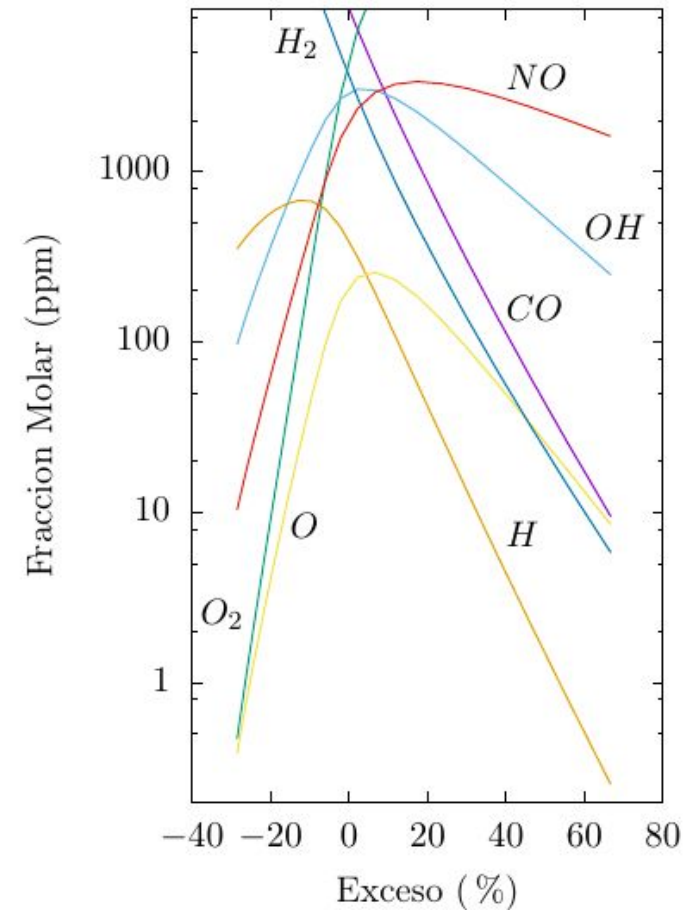
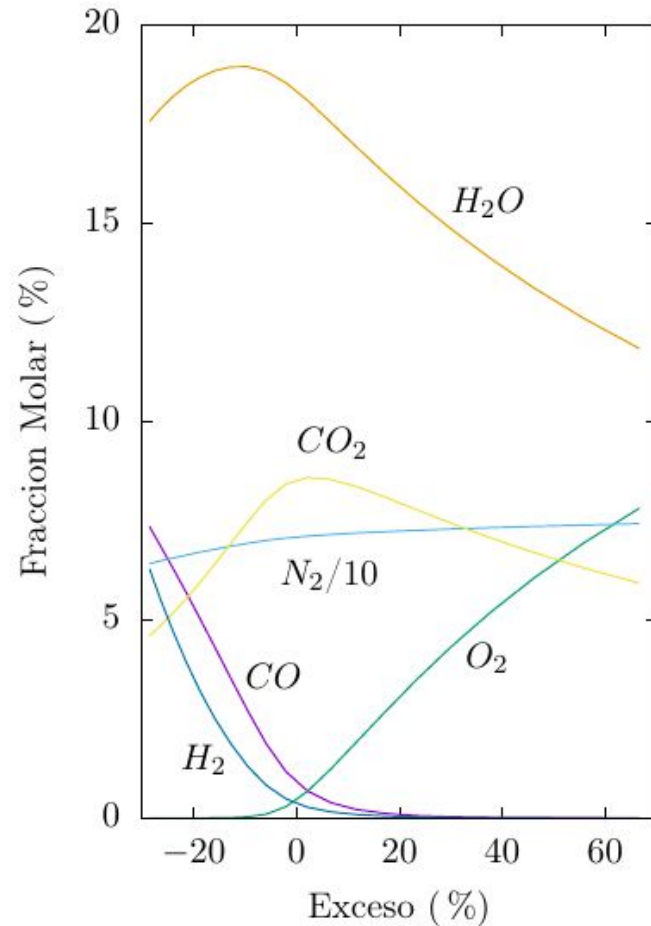


$$k_P(T) = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} x_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{-1/2}$$



Equilibrio Químico

Concentración de especies según la riqueza para una combustión de metano-aire, considerando equilibrio químico y combustión adiabática.



Esquema de la presentación

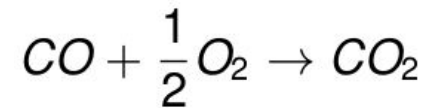


1. Termodinámica de la combustión
2. Equilibrio Químico
3. **Cinética Química**
4. Mecanismos de Reacción

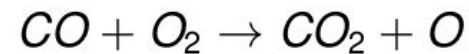
Cinética Química

Reacciones elementales: son aquellas que ocurren a través de **colisiones entre moléculas**, por lo tanto todos sus **coeficientes valen uno**.

Por ejemplo, la combustión del CO se representa mediante una reacción global, pero es la superposición de varias reacciones elementales.



Este proceso se da mediante una competencia entre dos reacciones elementales



Adicionalmente puede ocurrir la disociación del O₂



Donde M es un tercer cuerpo como N₂ o el propio O₂

Cinética Química

Los mecanismos se componen por tres tipos de reacciones elementales:

- Permutación $AB + C \rightarrow BC + A$
- Recombinación $A + B + M \rightarrow AB + M$
- Descomposición $AB + M \rightarrow A + B + M$

En la descomposición el tercer cuerpo cumple el papel de suplir energía para romper los ligamentos (cinética o calentamiento)

La **tasa** de desarrollo de **una reacción** elemental es **proporcional** a la frecuencia de las colisiones, siendo proporcional **a la concentración de los compuestos**.

Cinética Química

Por lo tanto para la reacción $AB + C \rightarrow BC + A$:

$$-\frac{d[AB]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[BC]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k_1 [AB] [C]$$

Para la reacción $A + B + M \rightarrow AB + M$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k_2 [A] [B] [M]$$

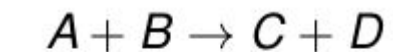
Las constantes cumplen la forma de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

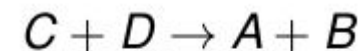
Donde k_0 es el factor pre-exponencial y E_a es la energía de activación.

Cinética Química

Reacciones reversibles



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f [A] [B]$$



$$\frac{d[A]}{dt} = k_r [C] [D]$$

La tasa global de formación de A es: $\frac{d[A]}{dt} = k_r [C] [D] - k_f [A] [B]$

Si hay más de una reacción que forma una especie, la tasa de formación total es igual a la suma de las tasas globales de formación de cada reacción

Esquema de la presentación



1. Termodinámica de la combustión
2. Equilibrio Químico
3. Cinética Química
4. **Mecanismos de Reacción**

Mecanismos de Reacción

Reacciones en cadena

El proceso de combustión ocurre a través de una secuencia de reacciones.

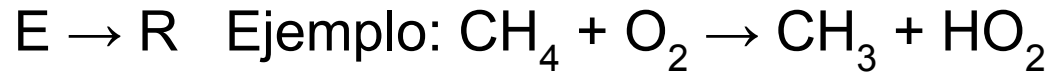
A partir de los reactivos se producen especies radicales (Rad_i) que a su vez reaccionan para formar otros radicales y así sucesivamente, hasta que finalmente se forman las especies estables (Productos)

Reactivos → Rad₁ → Rad₂ → ... → Rad_n → Productos

Mecanismos de Reacción

Etapas de una reacción de combustión en cadena:

Reacciones de iniciación: se forman radicales a partir de compuestos estables.



Reacciones de propagación: los radicales se transforman en nuevos radicales



Reacciones de bifurcación: se producen más radicales libres entre radicales y compuestos estables



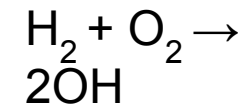
Reacciones de finalización: se forman compuestos estables a partir de radicales y un tercer cuerpo.



Mecanismos de Reacción

La mayoría de las reacciones de combustión son reacciones intermedias bi-moleculares, donde hay una rotura de un enlace atómico y una formación de un nuevo enlace dando lugar a una nueva especie.

¿Cual es la probabilidad de que la siguiente reacción se de en una única etapa?



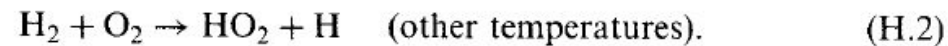
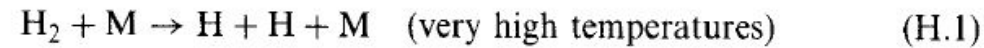
La probabilidad es muy pequeña (casi cero), ya que deben romperse dos enlaces simultáneamente y formar otros dos también simultáneamente

Mecanismos de Reacción

Algunas reacciones son muy importantes porque están presentes en la mayoría de las reacciones de combustión

Por ejemplo el sistema de reacción $\text{H}_2 - \text{O}_2$

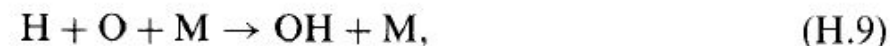
Iniciación



Propagación

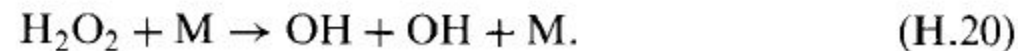
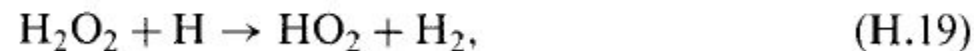
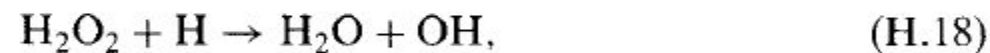
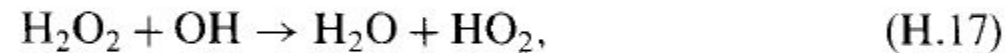
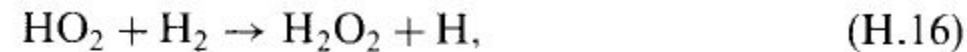
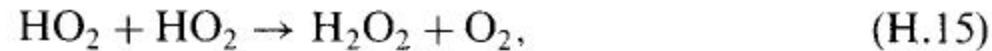
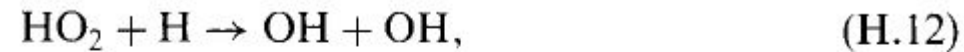


Finalización



Mecanismos de Reacción

Reacciones que complementan el mecanismo $\text{H}_2 - \text{O}_2$



Mecanismos de Reacción

Mecanismo de reacción del CO



Si el H₂ funciona como catalizador en lugar del agua



Cuando hay presencia de H₂ hay que agregar todo el mecanismo de H₂-O₂

Y aparece una nueva ruta de oxidación del CO



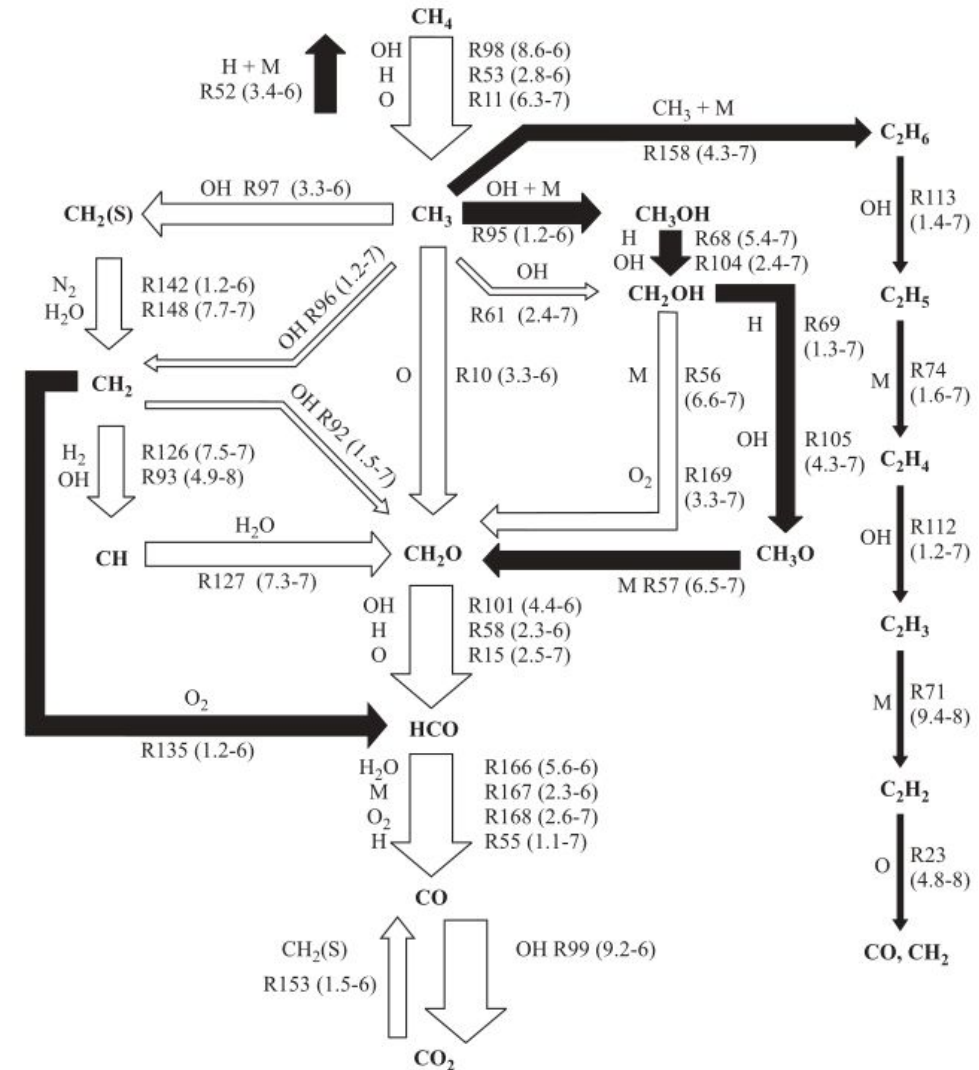
Mecanismos de Reacción

Mecanismo de reacción de un hidrocarburo

- El mecanismo comienza cuando el O_2 tiene energía suficiente para romper los enlaces de carbono e hidrógeno
$$RH + O_2 \rightarrow R + HO_2$$
- Otra forma de iniciación es a partir de la disociación térmica
$$RH + M \rightarrow R' + R'' + M$$
- Estos radicales reaccionan rápidamente con el O_2
$$R' + O_2 \rightarrow R'O_2$$
- Los $R'O_2$ sufren una disociación, formando aldehídos y nuevos radicales
$$R'O_2 + M \rightarrow R'CHO + M$$
- Los aldehídos reaccionan con el O_2
$$R'CHO + O_2 \rightarrow R'CO + HO_2$$
- Se forma CO mediante disociación térmica
$$R'CO + M \rightarrow R' + CO + M$$
- La oxidación del CO se completa cuando reacciona con el OH
$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

Mecanismos de Reacción

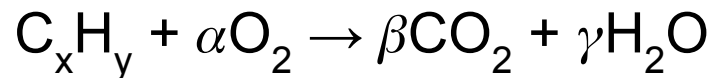
Análisis de los caminos de reacción en la oxidación del CH₄



Mecanismos de Reacción

Mecanismo simplificado: reacción global de un hidrocarburo

En el mecanismo global se considera una única reacción para todo el proceso de combustión a partir de su ecuación global.



La tasa de consumo del hidrocarburo para esa reacción global es

$$\frac{d[C_x H_y]}{dt} = -A e^{\frac{-E_a}{RT}} [C_x H_y]^n [O_2]^m$$

Cálculo de la concentración de la especie i

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} = x_i \frac{P}{RT} = \frac{x_i}{PM_m} \frac{P}{R_m T} = \frac{x_i}{PM_m} \rho$$

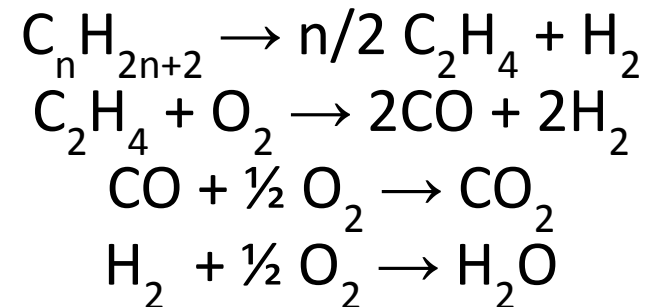
Mecanismos de Reacción

Mecanismo cuasi-global

El mecanismo de dos pasos mejora la aproximación, pero no refleja dos situaciones muy importantes en el desarrollo de la combustión:

- El H_2 no aparece como especie intermedia
- La ausencia de hidrocarburos intermedio que retardan la oxidación del CO

Una propuesta de reacción que contempla esto es



Mecanismos de Reacción

Mecanismo cuasi-global

Las tasas de consumo de las reacciones en moles son

$$\frac{d[C_n H_{2n+2}]}{dt} = -10^x e^{\frac{-E_a}{RT}} [C_n H_{2n+2}]^a [O_2]^b [C_2 H_4]^c$$

$$\frac{d[C_2 H_4]}{dt} = -10^x e^{\frac{-E_a}{RT}} [C_2 H_4]^a [O_2]^b [C_n H_{2n+2}]^c$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = -10^x e^{\frac{-E_a}{RT}} [CO]^a [O_2]^b [H_2O]^c 7,93 e^{(-2,48\varphi)}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -10^x e^{\frac{-E_a}{RT}} [H_2]^a [O_2]^b [C_2 H_4]^c$$

En la siguiente tabla se presentan valores para propano (n=3), C₃H₈

	Ec 1	Ec 2	Ec 3	Ec 4
x	17,32	14,70	14,6	13,52
E _a /R	24,962	25,164	20,131	20,634
a	0,50	0,90	1,0	0,85
b	1,07	1,18	0,25	1,42
c	0,4	-0,37	0,50	-0,56

Mecanismos de Reacción

Mecanismo cuasi-global de la descomposición térmica de la biomasa (pirólisis)

Una reacción de pirólisis no depende de la mezcla de reactivos porque el mecanismo es térmico por lo tanto las ecuaciones dependen de la cantidad de sustancia inicial (en este caso de la biomasa).

Se define una masa adimensionada $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$

La evolución de la masa en el tiempo es $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha)$

En general se define $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$

donde n representa el orden de la reacción, para una función de primer orden la tasa de reacción queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)$$

Mecanismos de Reacción

Mecanismo cuasi-global de la descomposición térmica de la biomasa (pirólisis)

Si se escribe la tasa de reacción en función de la masa de la biomasa m_b y asumiendo que la masa final es cero, se tiene la siguiente ecuación.

$$\frac{dm_b}{dt} = -k(T)m_b = -A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)m_b$$

Si hay dos reacciones que consumen biomasa R1 y R1 con sus respectivas constantes cinéticas k_1 y k_2

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dm_{b,1}}{dt} = -k_1(T)m_b \\ \frac{dm_{b,2}}{dt} = -k_2(T)m_b \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dm_b}{dt} = \frac{dm_{b,1}}{dt} + \frac{dm_{b,2}}{dt} = -[k_1(T) + k_2(T)]m_b$$

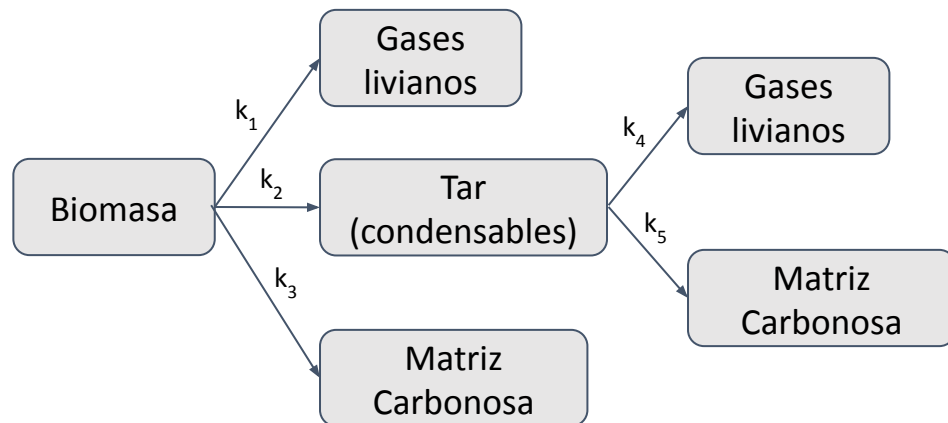
Mecanismos de Reacción

Mecanismo cuasi-global de la descomposición térmica de la biomasa (pirólisis)

Ejemplo de mecanismo de reacción de pirólisis en dos pasos:

Paso 1: reacciones 1,2 y 3

Paso 2: reacciones 4 y 5



Kinetic parameters of pyrolysis.

Index	Reaction	E_{a_j} ($kJ\ mol^{-1}$)	k_{0j} (s^{-1})	Ref.
1	biomass \rightarrow volatiles	177.0	1.11×10^{11}	[25]
2	biomass \rightarrow tar	149.0	9.28×10^9	[25]
3	biomass \rightarrow char	125.0	3.05×10^7	[25]
4	tar \rightarrow volatiles	107.5	4.28×10^6	[26]
5	tar \rightarrow char	107.5	1.00×10^6	[3,12]

Muchas gracias



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY