

ANEXO I.

Normas empleadas en la caracterización de la materia prima y los productos

Índice Anexo I

1. Determinación del contenido en humedad por el método de secado en estufa: Norma UNE-EN 15414-3	1
2. Determinación del contenido en materias volátiles: Norma UNE 32-019-84 ..	2
3. Método para la determinación del contenido en cenizas: Norma UNE-EN 14775	2
4. Determinación del pH y la conductividad eléctrica	3

El análisis inmediato de la materia prima y los productos se ha realizado por medio de la aplicación de una serie de normas, al igual que la determinación del pH y la conductividad eléctrica para el charcoal. En este anexo se detallan sus procedimientos correspondientes y los cálculos que les acompañan.

1. Determinación del contenido en humedad por el método de secado en estufa: Norma UNE-EN 15414-3

- Se seca un plato de pesada vacío con su tapa a 105 °C hasta que se alcanza una masa constante y se deja enfriar a temperatura ambiente en un desecador.
- Se añade al plato de pesada como mínimo 1 g de la muestra para análisis formando una capa uniforme y se pesan el plato de pesada con su tapa más la muestra.
- Se calienta el plato de pesada sin tapar y su tapa junto con la muestra a 105 °C hasta que se alcanza una masa constante. Se define la masa constante como un cambio en la masa menor a 1 mg durante un período de calentamiento de 60 min a 105 °C.
- Se vuelve a colocar la tapa, mientras el plato de pesada se encuentra todavía en la estufa de secado.
- Se transfiere el plato de pesada y su contenido al desecador y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se pesa el plato de pesada y su tapa con la muestra rápidamente una vez que la muestra se haya enfriado.

Para la determinación del contenido en humedad (H), expresado como porcentaje en masa, se emplea la ecuación mostrada a continuación:

$$H = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad [Ec. 1]$$

Siendo:

m_1 : masa de plato de pesada y tapa (g)

m_2 : masa de plato de pesada, tapa y muestra (g) previa a la determinación

m_3 : masa de plato de pesada, tapa y muestra (g) posterior a la determinación

2. Determinación del contenido en materias volátiles: Norma UNE 32-019-84

Se introduce la muestra sobre la que se realiza la determinación en un crisol y se pesa, con la tapa puesta sobre el crisol. Despues de realizar esta medida, se introduce en un horno a 900 °C durante 7 min. Transcurrido este tiempo, se retira del horno y se deja enfriar hasta temperatura ambiente primero sobre una placa metálica en primer lugar y segundo en un desecador. Por ultimo, una vez finalizado el proceso de enfriamiento, se vuelve a pesar el crisol con su tapa y el residuo que queda en su interior.

Para el cálculo del contenido en materias volátiles (V), expresado como porcentaje en masa, se emplea la siguiente ecuación:

$$V = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad [Ec. 2]$$

Siendo:

m_1 : masa de crisol y tapa (g)

m_2 : masa de crisol, tapa y muestra (g) previa a la determinación

m_3 : masa de crisol, tapa y muestra (g) posterior a la determinación

3. Método para la determinación del contenido en cenizas: Norma UNE-EN 14775

- Se calienta el crisol vacío en un horno a 550 °C durante al menos 60 min. Se saca el crisol del horno y se deja enfriar sobre una superficie resistente al calor entre 5 y 10 min, se pasa a un desecador sin desecante y se deja enfriar a una temperatura ambiente. Cuando se termina de enfriar, se registra su peso.
- Se coloca un mínimo de 1 g de la muestra en el fondo del crisol y se esparce en una capa uniforme sobre la superficie del fondo. Se secan el crisol y la muestra a 105 °C y posteriormente se pesan.
- Se introduce el crisol con la muestra en un horno frío y se procede a su calentamiento de la siguiente manera:
 - Se eleva la temperatura del horno hasta 250 °C durante un período de 30 a 50 min y se mantiene esta temperatura constante durante 60 min.
 - Se sigue elevando la temperatura en el horno de manera uniforme hasta 550 °C durante un período de 30 min, y se mantiene esta temperatura durante al menos 120 min.

- Se saca el crisol con su contenido del horno. Se deja enfriar el crisol sobre una superficie resistente al calor entre 5 y 10 min, se pasa al desecador sin desecante y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se pesa el crisol con la ceniza tan pronto como se alcance la temperatura ambiente y se registra el peso.

Para la determinación del contenido en cenizas (C), expresado en porcentaje en masa, se emplea la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad [Ec. 3]$$

Siendo:

m_1 : masa de crisol (g)

m_2 : masa de crisol y muestra (g) previa a la determinación

m_3 : masa de crisol y cenizas (g) posterior a la determinación

4. Determinación del pH y la conductividad eléctrica

Para la medida de estas dos propiedades, se diluye 1 g de carbón vegetal en 20 ml de agua destilada, y se deja agitar durante 1,5 h. Acto seguido, se procede a la determinación de los valores de pH y conductividad eléctrica.

Esta metodología ha sido aplicada en base a un artículo [31] disponible en el sitio web del IBI (International Biochar Initiative).

ANEXO II.

Perfiles de temperatura dentro del reactor

Índice de figuras Anexo II

Figura 1. Medida de los termopares y rampa de temperatura frente al tiempo ..2
Figura 2. Medida de los termopares frente al producto de la rampa de temperatura por el tiempo3
Figura 3. Termopar 3, rampa de temperatura y temperaturas máxima y promedio frente al tiempo.....3

El propósito de este anexo es ilustrar por medio de gráficas los perfiles térmicos registrados por los termopares (su disposición se muestra en la Figura 7 de la Memoria) acoplados al reactor durante las pruebas. Como en el caso de la evolución temporal de los gases (apartado 5.4 de la Memoria), se muestra únicamente la primera réplica a 600 °C, ya que permite comprobar la evolución de la temperatura hasta 400 y 500 °C y no presenta diferencias significativas con la segunda réplica llevada a cabo a 600 °C.

A continuación, se pueden observar un total de tres gráficas:

- La primera (Figura 1) representa la temperatura medida por todos los termopares y la rampa de temperatura (velocidad de calentamiento) de 5 °C/min, todo ello frente al tiempo.
- La segunda (Figura 2) muestra la temperatura medida por todos los termopares en el eje de coordenadas mientras que en el eje de abscisas se grafica como variable independiente el producto de la rampa de temperatura por el tiempo.
- La tercera (Figura 3) constituye una simplificación de la primera gráfica. Se representan la temperatura máxima y la temperatura promedio de todos los termopares, mostrando por separado el termopar 3, que como se indicaba en el apartado 4.3.6 de la Memoria constituye el termopar que se conecta al controlador del horno, de nuevo junto con la rampa de temperatura y en función del tiempo.

El propósito de la primera y la segunda gráfica es dar una idea de la desviación que sufre la temperatura del reactor respecto a la velocidad de calentamiento programada en el controlador de temperatura del horno. La tercera gráfica, además de cumplir también con este objetivo, compara la temperatura medida por el termopar 3, es decir, la referencia del controlador de temperatura del horno, frente a la temperatura promedio medida dentro del reactor, mostrando las diferencias que existen con la temperatura máxima registrada en cada momento.

De todas estas gráficas se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los termopares 2 y 8, al realizar medidas dentro de la materia prima que se está calentando (el extremo de estos se halla rodeado de cáscaras de anacardo), muestran un retraso hasta que llegan la temperatura marcada por la velocidad de calentamiento. Esto se debe esencialmente a que la materia prima supone una resistencia térmica añadida.
- Los termopares 6 y 7, al estar en la parte superior del reactor y no entrar en contacto con la materia prima, reflejan una temperatura inferior a la marcada por la velocidad de calentamiento puesto que, en esta zona, a pesar de estar el reactor aislado, existen pérdidas de calor que se acrecientan conforme mayor es el gradiente térmico entre el reactor y el exterior.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

- El termopar 4 indica que la mayor temperatura medida coincide con la parte superior de la materia prima que se encuentra dentro del reactor. Esto no es de extrañar, ya que el flujo de los vapores condensables y los gases se encuentra a altas temperaturas.
- La temperatura promedio medida por los termopares 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 8 y la temperatura medida por el termopar 3 no muestran diferencias notables, por lo que se puede afirmar que la elección de este termopar como sensor de referencia para el controlador es óptima.

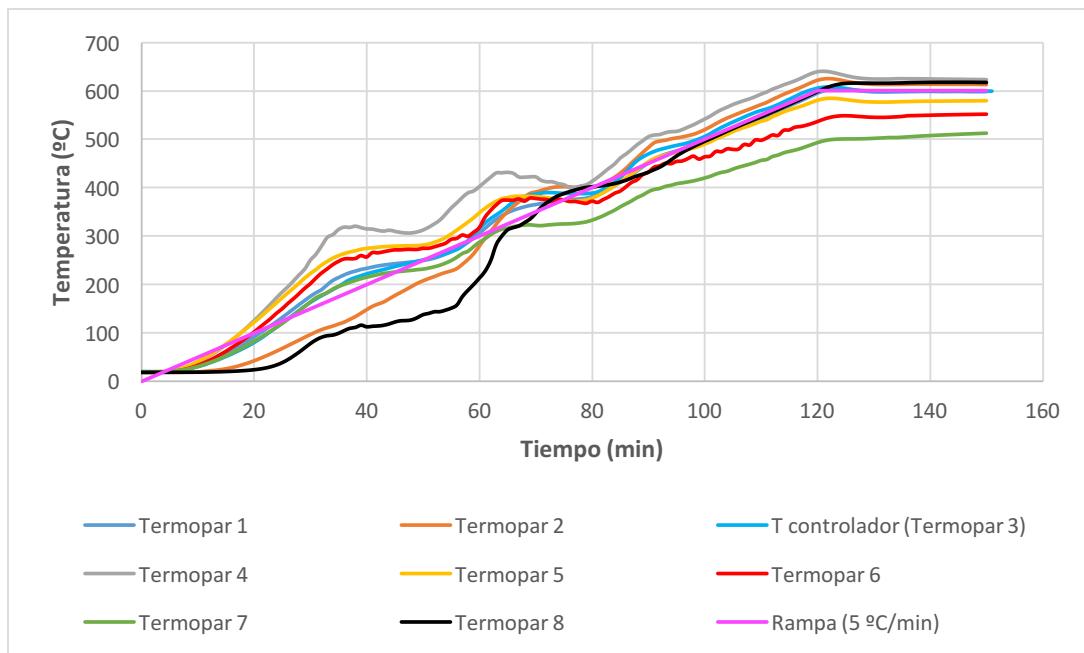


Figura 1. Medida de los termopares y rampa de temperatura frente al tiempo

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

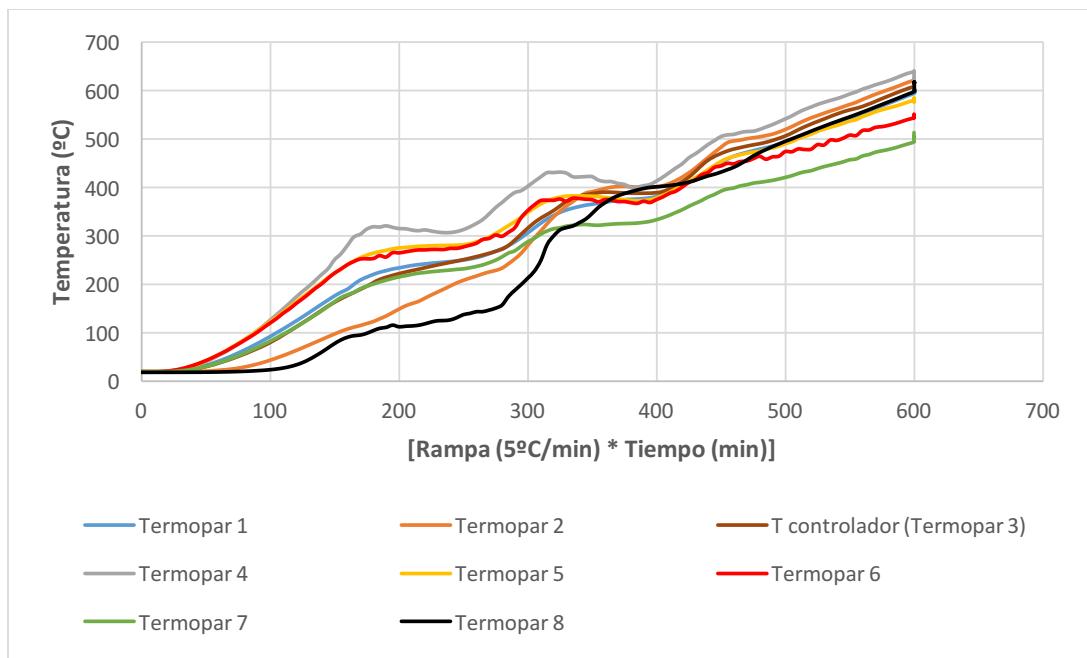


Figura 2. Medida de los termopares frente al producto de la rampa de temperatura por el tiempo

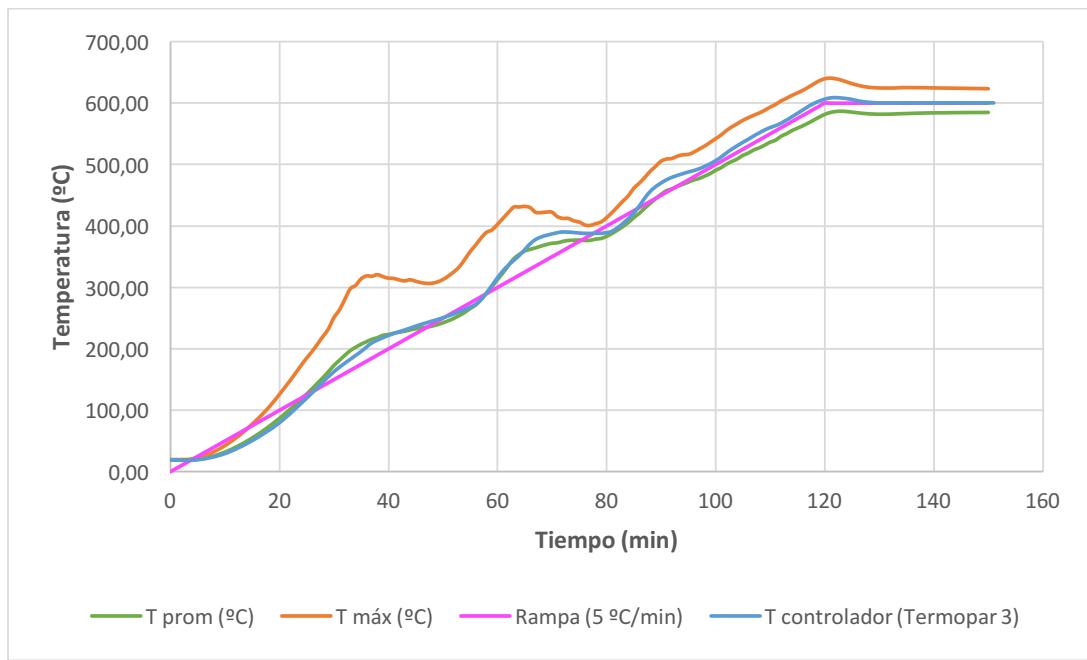


Figura 3. Termopar 3, rampa de temperatura y temperaturas máxima y promedio frente al tiempo

ANEXO III.

Procedimiento experimental

Índice Anexo III

1. Procedimiento experimental.....	1
1.1 Procedimiento antes de los experimentos	1
1.2 Procedimiento durante los experimentos.....	2
1.3 Procedimiento después de los experimentos	3
1.4 Variaciones del método experimental en la prueba con N ₂ como patrón interno	3

1. Procedimiento experimental

A continuación, en las siguientes secciones de este anexo se detalla el procedimiento llevado a cabo en cada una de las pruebas realizadas.

1.1 Procedimiento antes de los experimentos

El primer paso consiste en verificar el estado de limpieza del material que se va emplear, poniendo especial énfasis en las conexiones de salida del reactor para evitar oclusiones durante las pruebas.

Paso seguido, se realiza una medida de la masa de la materia prima, la válvula inferior y el adaptador de vidrio que comunica los condensadores y el reactor. Estos dos últimos requieren de ser pesados de forma previa a los experimentos puesto que se acumula fase líquida en ellos que de otro modo no se tendría en cuenta a la hora de realizar el balance de materia.

A continuación, se montan por separado los diferentes elementos que constituyen el sistema experimental, uniendo los condensadores con sus matraces, el matraz inferior con su tubería correspondiente, introduciendo algodón nuevo dentro del filtro de gases y montando por el último el reactor, en el cual se introduce primero la materia prima (alrededor de 500 g), después se coloca su junta y encima de esta la tapa del reactor, cerrando este equipo superiormente por medio de 8 tornillos, mientras que por debajo se le acopla la válvula que comunicará con la tubería del matraz inferior, la cual deberá estar totalmente abierta antes de iniciar cualquier experimento.

Antes de la unión de todos estos equipos para terminar de ensamblar la instalación por completo, se pesan por separado para luego poder calcular por diferencia las variaciones básicas que se producen en ellos a lo largo de las pruebas (la masa de los líquidos que van a parar a los condensadores, la masa de CNSL recogida en el matraz inferior, etc.).

Sucesivamente, se procede al ensamblaje de todos los subsistemas mencionados, introduciendo el reactor en el horno, posicionando los condensadores y el filtro de algodón en línea con este mediante pinzas de laboratorio y conexionando toda la línea mediante las tuberías y los adaptadores necesarios. Se posiciona en este paso la resistencia eléctrica con su termopar correspondiente en la salida superior del reactor y por debajo de este se realiza la conexión válvula-matraz inferior.

Acto seguido, se recubren las partes expuestas del reactor (partes inferior y superior) con material aislante (lana de vidrio) para minimizar las pérdidas de

calor en este equipo, dejando los cables de los termopares¹ al alcance para poder conectarlos más tarde, al igual que la válvula inferior para poder operar sobre ella. Sin embargo, la resistencia eléctrica (y por tanto la salida superior) sí que se cubre con este material.

Posteriormente se procede a la instalación dentro de los condensadores de los receptores por los que circula líquido refrigerante (etilenglicol) y de las tuberías encargadas de transportarlo. Una vez instalados por completo, se enciende la máquina frigorífica observando que no haya fuga alguna en esta parte del ensamblaje y se establece por medio del panel de control de la propia máquina la temperatura deseada para el refrigerante (0 °C). En caso de que se produzca algún tipo de desnivel en la línea reactor-condensadores-filtro a causa del peso del refrigerante, se reajusta la línea hasta volver a nivelarla, evitando así tensiones en los materiales que la constituyen.

Finalmente, se une el extremo final del filtro de gases con la entrada del cromatógrafo, conectando este último al ordenador, y los distintos termopares se derivan o bien al ordenador o a sus respectivos controladores. El último paso es el encendido de:

- La campana extractora de gases (la tubería de salida del cromatógrafo tiene que estar siempre posicionada en dicha campana).
- Los programas de registro (de los termopares y del cromatógrafo).
- Los controladores del horno y de la resistencia eléctrica, asignándoles el punto de consigna que corresponda de acuerdo a cada experimento y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, independiente de la prueba que se realice.

1.2 Procedimiento durante los experimentos

Durante la realización de las pruebas, se anota la temperatura que marca el termopar en el controlador de temperatura principal, ya que no se registra en el ordenador, y de los eventos que se producen, como la condensación de productos, su velocidad de obtención, los problemas de fugas o fallos en los equipos que puedan surgir, etc.

La única operación requerida sobre la instalación durante los experimentos es el cierre de la válvula inferior cuando se aprecia que ya no se recoge más CNSL en el matraz inferior, momento que suele coincidir una vez superados los 230 °C.

¹ Como se indica en el punto 4.3.6 de la Memoria, estos se hallan conectados al reactor en todo momento, no requieren de ningún tipo de montaje previo a los experimentos excepto si tienen que ser sustituidos por avería.

Todos los experimentos de dan por concluidos una vez hayan pasado 30 min desde que se alcanza la temperatura de consigna dentro del reactor.

1.3 Procedimiento después de los experimentos

Tras finalizar los experimentos, primero se apagan los controladores y se guarda la información adquirida a través del ordenador.

Una vez el sistema se ha enfriado lo suficiente como para poder manejarlo con seguridad, se procede a desmontarlo de forma inversa a lo indicado en el apartado 1.1. Cuando todos los subsistemas han sido desacoplados y llevados a campanas de seguridad (menos el reactor), se apaga la campana extractora de gases situada sobre la instalación experimental.

Después, se pesan los equipos que antes se habían pesado vacíos (excepto en el caso del reactor, que se pesaba con la materia prima en su interior), se terminan de desmontar y se extraen los productos sólidos y líquidos obtenidos, los cuales también se pesan. De este modo se obtiene la mayor información posible para la realización de los balances de materia posteriores.

Adicionalmente, los líquidos orgánicos y acuosos recogidos en los matraces acoplados a los condensadores se separan mediante una técnica de decantación, pesándose una vez finalizada su separación, de tal manera que se puedan obtener sus porcentajes relativos al total de líquidos obtenidos en el sistema de condensación.

Por último y para su posterior análisis, los productos sólidos se almacenan a temperatura ambiente en botes de polietileno de alta densidad y los líquidos (la fase orgánica, la fase acuosa y el CNSL) en botellas de vidrio que se guardan dentro de neveras.

1.4 Variaciones del método experimental en la prueba con N₂ como patrón interno

En la tercera réplica de 500 °C en la que se emplea nitrógeno como patrón interno, el método experimental se ve alterado respecto al resto de pruebas en los procedimientos previo y posterior a los experimentos.

La primera modificación necesaria es el acople del racor en T entre la salida inferior del reactor y la válvula inferior. De esta manera, al cerrar dicha válvula una vez se ha extraído el CNSL, el N₂ puede seguir fluyendo en dirección ascendente.

Antes de conectar la salida del controlador de flujo másico al extremo libre del racor en T, es necesario comprobar mediante un burbujímetro que el caudal deseado de nitrógeno coincide con la posición de control establecida en la fuente de alimentación que regula la apertura de la válvula de este controlador. En este

caso, se desea un caudal de 50 mL/min de nitrógeno, y se modifica la posición de la válvula hasta contrastar en el burbujímetro la obtención de dicho caudal.

Una vez comprobado, se termina la conexión entre el controlador y el racor en T por medio de una tubería, y se enciende el programa de registro del cromatógrafo. Cuando este programa muestra que a la salida del sistema solo se obtiene nitrógeno, se puede concluir que existe dentro del reactor una atmósfera inerte y se procede al encendido del programa asociado a los termopares junto con los controladores del horno y la resistencia como se indica en el punto 1.1.

Finalmente, cuando el experimento se da por finalizado, los únicos pasos adicionales respecto al procedimiento posterior habitual son el corte del suministro de nitrógeno y el desmontaje de los elementos añadidos que conlleva esta prueba.

ANEXO IV.

**Datos de los rendimientos de la
materia prima a los productos y del
análisis inmediato de los distintos
carbones vegetales obtenidos**

Índice de tablas Anexo IV

Tabla 1. Rendimiento de la materia prima a los productos (expresado en porcentaje en masa) para cada prueba realizada 1

Tabla 2. Análisis inmediato (*) de los distintos carbones vegetales obtenidos para cada prueba realizada 2

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

En este documento se exponen los datos de los rendimientos de la materia prima a los productos (Tabla 1) y del análisis inmediato de los distintos carbones vegetales obtenidos (Tabla 2) para cada prueba realizada. Además, se calcula en los dos casos las medias (\bar{x}) y las desviaciones estándar (s) correspondientes a cada temperatura máxima de pirólisis con la que se ha trabajado.

Tabla 1. Rendimiento de la materia prima a los productos (expresado en porcentaje en masa) para cada prueba realizada

Productos	Temperatura= 400 °C				Temperatura= 500 °C				Temperatura= 600 °C			
	R. 1 (*)	R. 2	\bar{x}	s	R. 1	R. 2	\bar{x}	s	R. 1	R. 2	\bar{x}	s
Charcoal	27,4	29,3	28,4	0,9	22,9	22,5	23,4	22,9	0,4	22,23	22,10	22,16
	13	11	12	1	18	12	8	13	4	12	3	7
	CNSL											5
	Fase orgánica	18	23	20	2	29	21	28	26	3	26	29
Líquidos	Fase acuosa	22,6	21,7	22,1	0,5	18	22	21	20	2	24,6	24,3
	Líquidos totales	53,8	55,1	54,4	0,7	65	55	57	59	4	63	56
	Gases	19	16	17	2	12	22	17	17	4	15	22

(*) R.: Réplica.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

Tabla 2. Análisis inmediato () de los distintos carbones vegetales obtenidos para cada prueba realizada*

Temperatura (°C)	Nº de réplica	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo	Humedad		Volátiles		Cenizas		Carbono fijo	
						̄X	s	̄X	s	̄X	s	̄X	s
400	1	3,60	28,8	7,19	60,4	3,64	0,04	28,3	0,5	7,24	0,05	60,8	
	2	3,68	27,8	7,30	61,2								
500	1	3,2	16	10,0	74	2,8	0,3	14	1	9,6	0,3	74	
	2	2,4	13	9,5	75								
600	3 (**)	2,8	15	9,3	73	3,3	0,6	9,6	0,4	11	1	77	
	1	2,7	9,2	12	76								
	2	3,9	10,0	9	77								

(*) Expresado en porcentaje en masa y base húmeda

(**) Prueba con N_2 como patrón interno.

ANEXO V.

Datos de la prueba a 500 °C con N₂ como patrón interno y cálculos para el balance de energía y el PCI de la fase gas

Índice Anexo V

1. Datos de la prueba a 500 °C con N ₂ como patrón interno	1
1.1 Rendimiento a productos	1
1.2 Composición de la fase gas	1
1.3 Charcoal, CNSL y fase orgánica: Análisis elemental y poder calorífico superior	5
2. Cálculos para el balance de energía	5
2.1 Base de cálculo general y específica	6
2.2 Cáscaras de anacardo, charcoal, CNSL y fase orgánica: Entalpías de formación estándar a 25 °C	7
2.3 Fase acuosa: Entalpía de formación estándar a 25 °C	9
2.4 Fase gas: Entalpía de formación estándar a 25 °C	9
3. Cálculo del PCI de la fase gas obtenida	10

En el presente anexo se incluyen de forma conjunta los datos de la prueba a 500 °C en la que se ha empleado N₂ como patrón interno y los cálculos del balance de energía y el PCI de la fase gas para dicha prueba.

No se ha desarrollado un anexo independiente para cada parte puesto que para los cálculos del balance de energía y del PCI de la fase gas se requieren de los datos concretos del experimento que se menciona en el párrafo anterior, y resulta útil disponer de todos los apartados en un mismo documento para poder establecer las relaciones oportunas entre ellos.

1. Datos de la prueba a 500 °C con N₂ como patrón interno

1.1 Rendimiento a productos

Para el cálculo del rendimiento másico de la materia prima a cada producto, expresado como porcentaje en masa, se emplea la siguiente ecuación:

$$Rto.MP \rightarrow P, (\%) = \frac{\text{masa de producto (g)}}{\text{masa de materia prima (g)}} \times 100 \quad [Ec. 1]$$

A continuación, en la Tabla 1, se muestran dichos rendimientos ya calculados en base a la Ecuación 1 para esta réplica en concreto.

Tabla 1. Rendimientos másicos de la materia prima a los productos expresados en porcentaje en masa

Charcoal	CNSL	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase gas
23,42	8,38	28,30	20,74	17,09

Como se mencionaba en el apartado 5.1 de la Memoria, el rendimiento a la fase gas se calculaba con la masa real de los gases obtenidos. Este dato se obtiene por medio del sumatorio de la masa individual de cada especie gaseosa producida, cada una de las cuales obtenidas mediante la integración por el método de trapecios de las gráficas que se ilustran en la siguiente sección.

1.2 Composición de la fase gas

En las Figuras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se puede apreciar la variación del flujo másico de cada gas obtenido en función del tiempo y de la temperatura del reactor.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

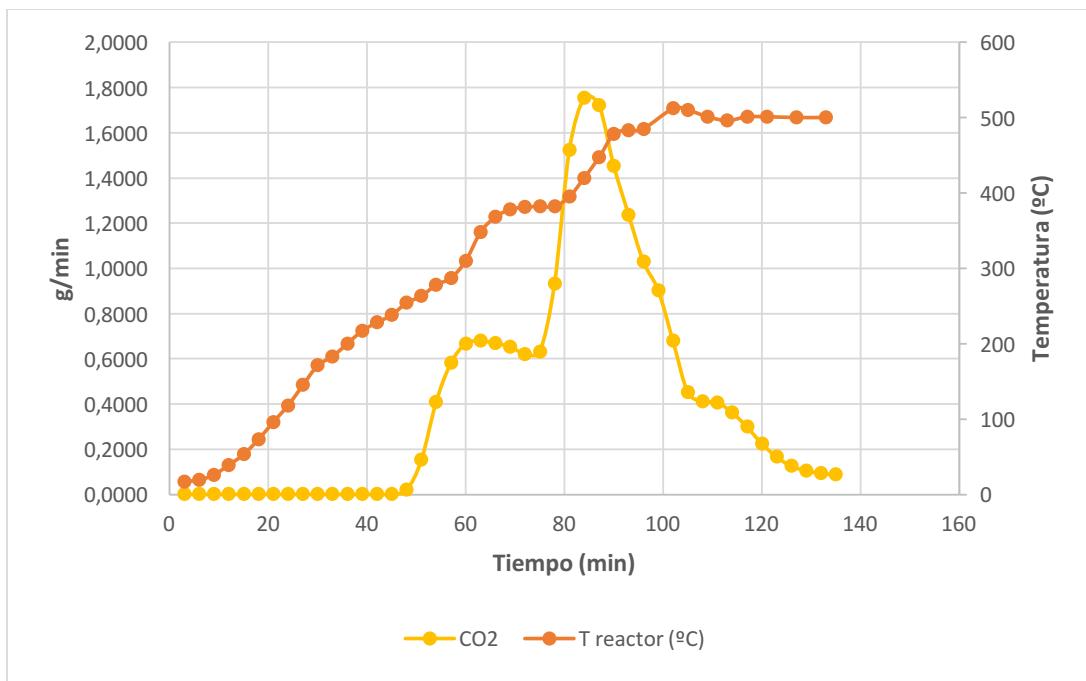


Figura 1. Variación del flujo mísico de CO_2 en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

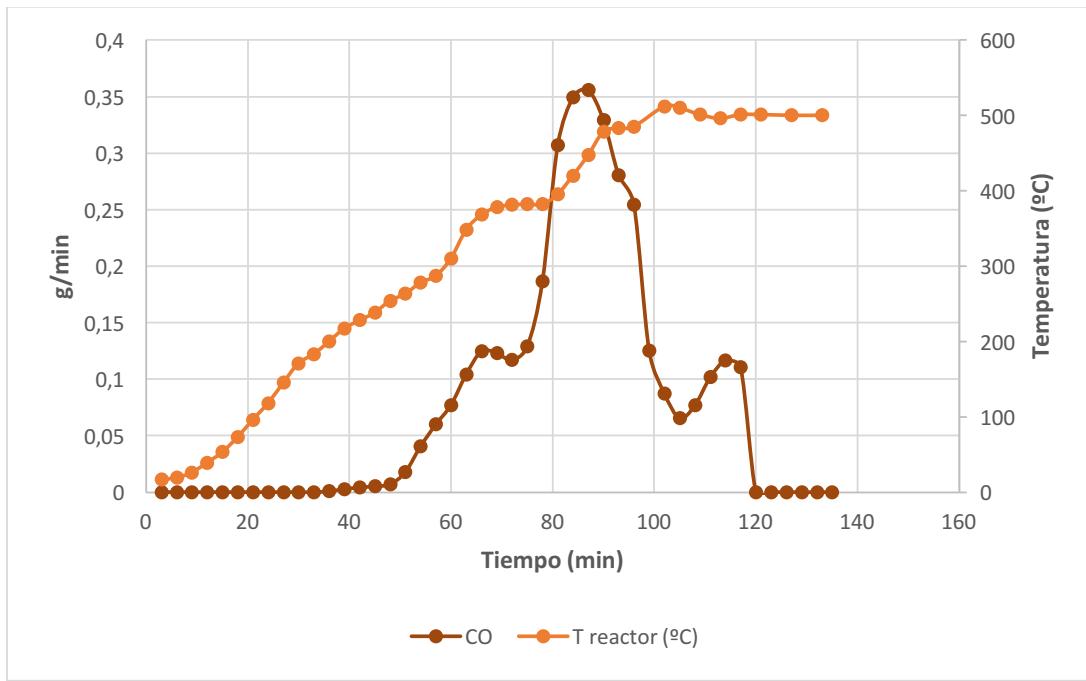


Figura 2. Variación del flujo mísico de CO en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

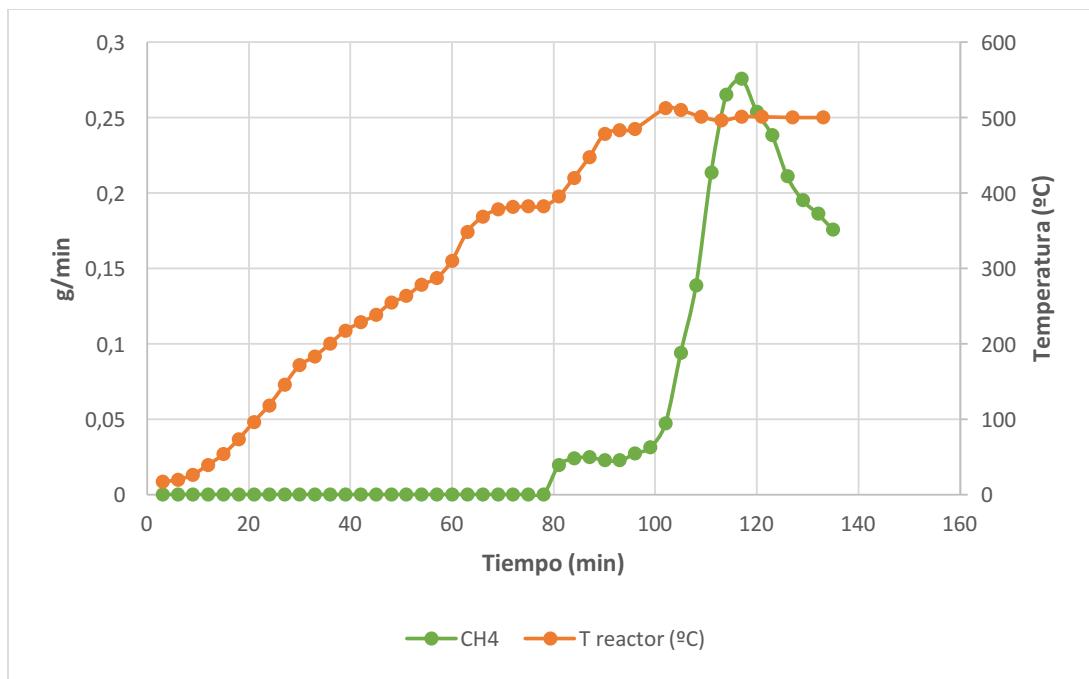


Figura 3. Variación del flujo másico de CH_4 en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

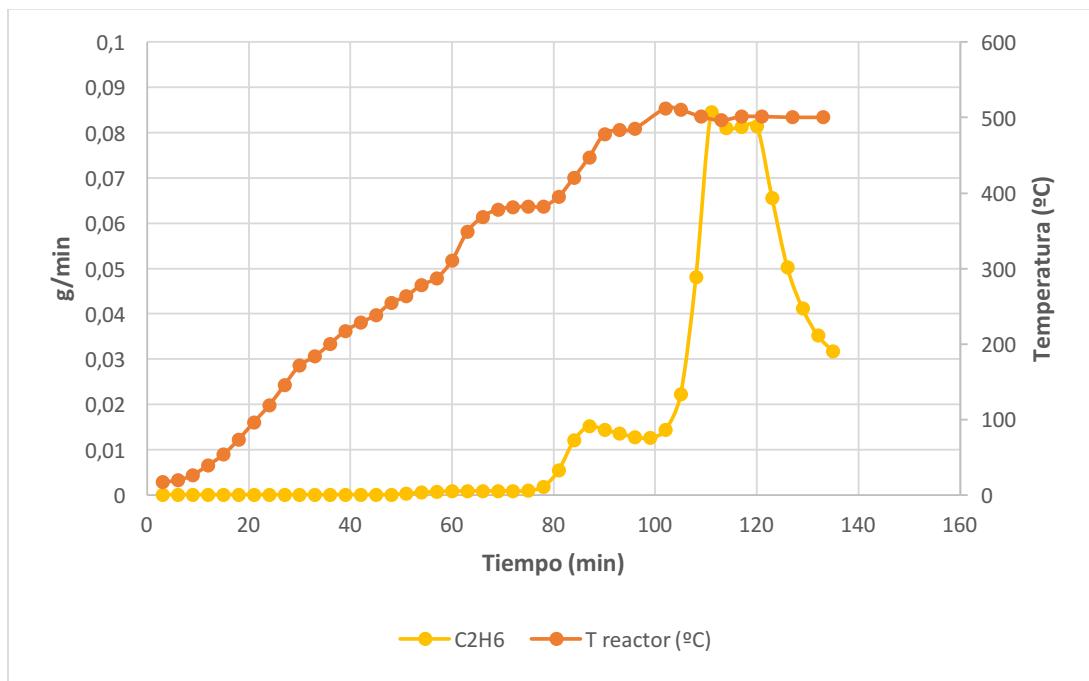


Figura 4. Variación del flujo másico de C_2H_6 en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

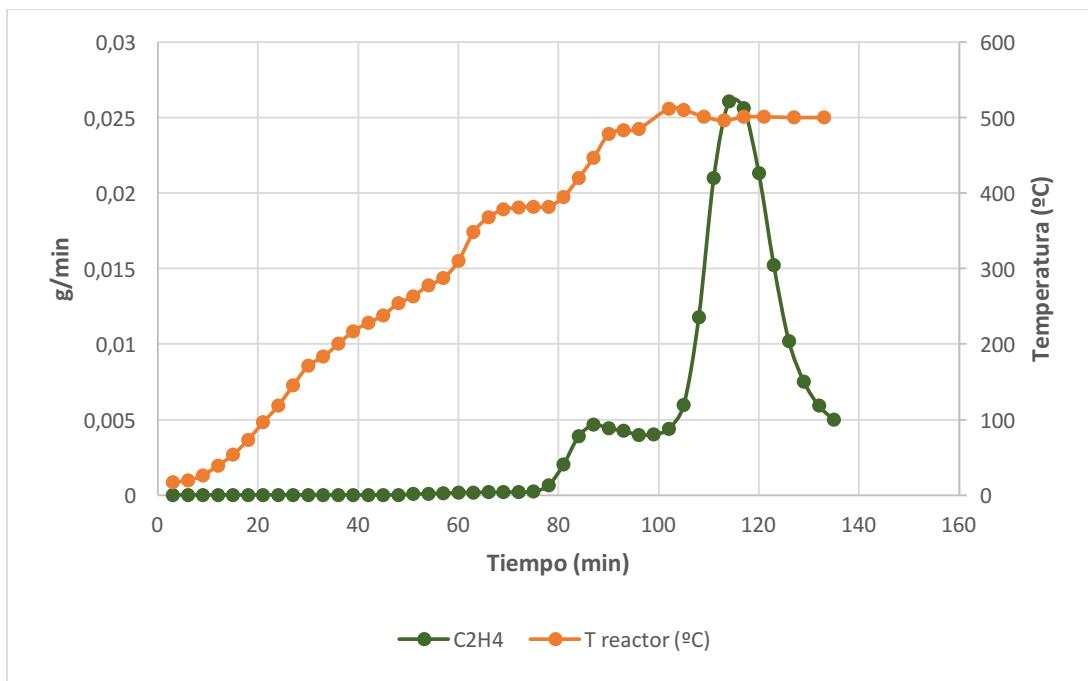


Figura 5. Variación del flujo másico de C_2H_4 en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

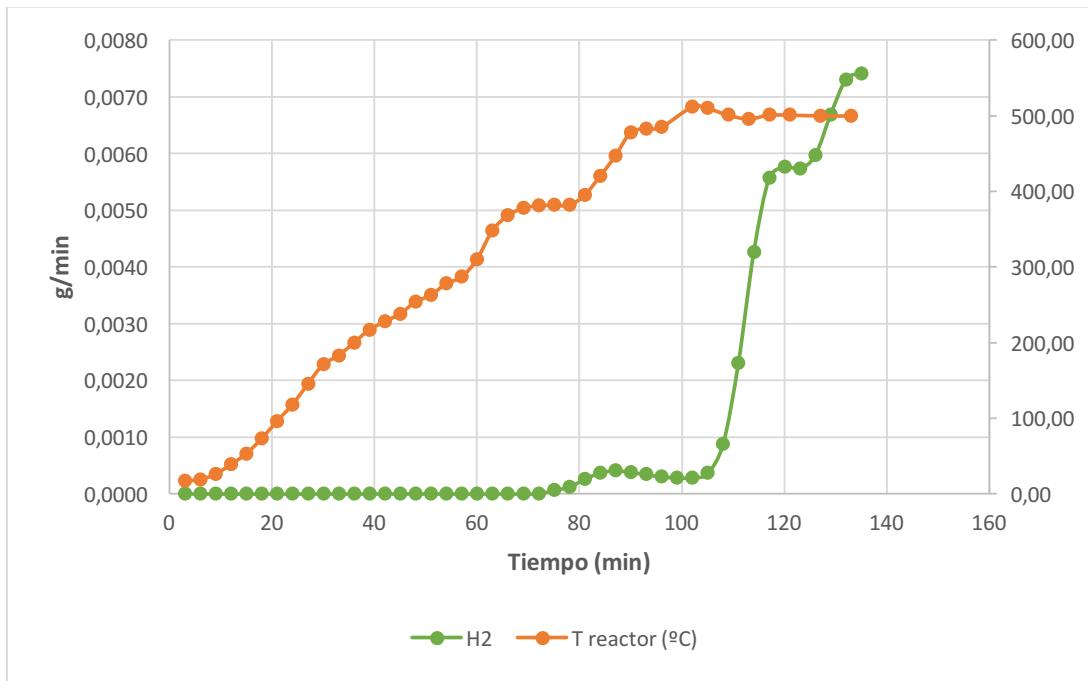


Figura 6. Variación del flujo másico de H_2 en g/min frente al tiempo y a la temperatura del reactor

A través de estas gráficas, se obtiene la Tabla 2, en la que se recogen las masas individuales de cada gas y la composición másica del total de la fase gas obtenida, en base libre de N_2 .

Tabla 2. Masas y composición másica de la fase gas obtenida en la prueba a 500 °C, en base libre de N_2

Masa (g)		% (m/m)	
Masa CO_2	59,77	% CO_2	68,26
Masa C_2H_4	0,65	% C_2H_4	0,74
Masa C_2H_6	2,83	% C_2H_6	3,23
Masa H_2	0,44	% H_2	0,50
Masa CO	10,67	% CO	12,19
Masa CH_4	13,20	% CH_4	15,07
Masa total gases	87,56		

1.3 Charcoal, CNSL y fase orgánica: Análisis elemental y poder calorífico superior

Finalmente, en la Tabla 3, se exponen los resultados del análisis elemental del carbón vegetal, el CNSL y la fase orgánica obtenidos en esta prueba junto a su poder calorífico superior, ambos en base húmeda.

Tabla 3. Charcoal, CNSL y fase orgánica: Análisis elemental expresado en porcentaje en masa y poder calorífico superior, ambos en base húmeda

Producto	%C	%N	%H	%O	PCS (b.h.) (kJ/g)
Charcoal	78,45	1,56	2,86	17,13	29,11
CNSL	81,81	0,22	10,32	7,66	39,86
Fase orgánica	79,00	0,80	10,34	9,87	38,27

2. Cálculos para el balance de energía

Las Tablas 1, 2 y 3 de este anexo junto con las Tablas 2 y 4 de la Memoria (análisis elemental y poder calorífico de la materia prima respectivamente), aportan parte de la información para poder establecer relaciones másicas y energéticas de cara al análisis energético del proceso para la prueba a 500 °C con N_2 como patrón interno. Para completar dicha información y poder empezar a desarrollar los cálculos que se detallan en esta sección se construye la Tabla 4, donde se indican las entalpías de formación (en condiciones estándar de presión y temperatura, es decir, 1 atm y 25 °C) en base másica de las especies que aparecen en el balance de energía.

Tabla 4. Entalpías de formación estándar a 25 °C en base másica

Especie y estado de agregación	Entalpías de formación (1 atm, 25 °C) (kJ/g)
CO ₂ (g)	-8,95
C ₂ H ₄ (g)	1,87
C ₂ H ₆ (g)	-2,82
H ₂ (g)	0,00
CO (g)	-3,95
CH ₄ (g)	-4,68
H ₂ O (l)	-15,70

Como se indicaba en el apartado 5.5 de la Memoria, se desea obtener las entalpías de formación estándar a 25 °C expresadas por unidad de masa de la materia prima (MP) tanto de las cáscaras de anacardo como de los productos que se derivan de su pirólisis. En las siguientes secciones se exponen los cálculos para la obtención de cada una de estas entalpías expresadas en kJ/kg MP¹.

2.1 Base de cálculo general y específica

Se emplea como base de cálculo general 1 g de la corriente sobre la que se realicen los cálculos. Puesto que se requiere de la expresión de las entalpías de formación estándar a 25 °C de cada corriente en kJ/g MP, para el charcoal, el CNSL, la fase orgánica, la fase acuosa y la fase gas, es decir, para los productos que se obtienen, se emplea la siguiente ecuación para transformar sus entalpías de formación estándar a 25 °C de la base de cálculo general (b.c.g.) a la base de cálculo específica (b.c.e.) requerida (1 g de materia prima):

$$h_{f,25^{\circ}\text{C},\text{Producto } i, \text{ (b.c.e.)}}^0 = Rto_{\cdot\text{MP}\rightarrow\text{Producto } i} * h_{f,25^{\circ}\text{C},\text{Producto } i \text{ (b.c.g.)}}^0 \quad [\text{Ec. 2}]$$

Siendo:

i: Charcoal, CNSL, fase orgánica, fase acuosa o fase gas

¹ Una vez obtenidas las entalpías en kJ/g MP se pasan a kJ/kg MP para elaborar la Tabla 20 de la Memoria.

$h_{f, 25^{\circ}\text{C}, \text{Producto } i, (\text{b.c.e.})}^0$: Entalpía de formación estándar a 25 °C de cada uno de los productos i en la base de cálculo específica [kJ/g MP]

$Rto_{MP \rightarrow \text{Producto } i}$: Rendimiento de cada uno de los productos i de la Tabla 1 en tanto por uno [g Producto i/g MP]

$h_{f, 25^{\circ}\text{C}, \text{Producto } i, (\text{b.c.g.})}^0$: Entalpía de formación estándar a 25 °C de cada uno de los productos i en la base de cálculo general [kJ/g Producto i]

Por tanto, la aplicación de la Ecuación 2 se hace necesaria para las entalpías de formación estándar a 25 °C de cada uno de los productos, ya que todas se calculan en las siguientes secciones en la base de cálculo general. Nótese que para la materia prima no se requiere de ningún tipo de ecuación, puesto que su entalpía de formación estándar a 25 °C tanto en la base de cálculo general como en la específica coincide, ya que sus unidades siempre son kJ/g MP.

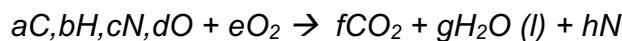
2.2 Cáscaras de anacardo, charcoal, CNSL y fase orgánica: Entalpías de formación estándar a 25 °C

La metodología empleada en la evaluación de las entalpías de formación estándar a 25 °C para las cáscaras de anacardo, el charcoal, el CNSL y la fase orgánica es similar.

Dichas entalpías pueden calcularse a través de la siguiente ecuación:

$$PCS (b. h.) = -h_{\text{combustión}} = h_{\text{reactivos combustión}} - h_{\text{productos combustión}} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Si se consideran los reactivos como la materia prima, el charcoal, el CNSL y la fase orgánica, se dispone de sus poderes caloríficos superiores en base húmeda como se indicaba al principio del punto 2. Puesto que están en condiciones estándar de presión y temperatura, los productos asociados a su combustión, dada la definición de entalpía de combustión, tienen que estar en el mismo estado y tienen que ser los productos característicos de una combustión completa (CO_2 y H_2O). Además, al considerarse el poder calorífico superior, el agua producto de la combustión se encuentra en fase líquida. Por tanto, la reacción de combustión que ha de ajustarse es la siguiente:



Planteando un balance de materia (en moles):

- Balance a C: $a=f$
- Balance a H: $b=2g \rightarrow g=b/2$

Como se asumen condiciones estándar de presión y temperatura, el oxígeno se excluye del balance de materia puesto que no aporta ninguna información necesaria para el balance de energía (su entalpía de formación estándar a 25 °C

es cero). El nitrógeno tampoco aparece ya que se puede comprobar que la cantidad que entra es igual a la que sale. Por lo tanto, la Ecuación 3 se puede expresar de la siguiente forma:

$$PCS (b.h.) = -h_{combustión} = h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},i}^0 - h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},productos\ combustion}^0 \quad [Ec. 4]$$

Siendo

i: cáscaras de anacardo, charcoal, CNSL o fase orgánica

Partiendo del análisis elemental de cada corriente "i"², en base húmeda³, se pueden obtener los moles de dióxido de carbono y agua en fase líquida que se producirían por cada gramo de corriente "i" en la reacción de combustión anteriormente planteada con los balances a carbono y a hidrógeno descritos previamente. Conocidos los moles, por medio del peso molecular se halla la masa de estos productos de combustión por unidad másica de la corriente "i" (m_{CO_2} y m_{H_2O}), necesarios para resolver la ecuación que se plantea a continuación:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},productos\ combustion}^0 = m_{CO_2} * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},CO_2}^0 + m_{H_2O} * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},H_2O(l)}^0 \quad [Ec. 5]$$

Por lo tanto, las entalpías de formación estándar a 25 °C de cada corriente "i", quedan calculadas a través de la siguiente ecuación, en la que todos los términos están expresados en kJ/g corriente i:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},i}^0 = h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},productos\ combustion}^0 + PCS (b.h.) \quad [Ec. 6]$$

En el caso de que la corriente i no coincida con la materia prima, es decir, para el charcoal, el CNSL y la fase orgánica, habría que aplicar la Ecuación 2 para obtener sus entalpías de formación estándar a 25 °C expresadas en kJ/g MP.

² Se transforman los gramos de carbono e hidrógeno de las cáscaras de anacardo, el charcoal, el CNSL y la fase orgánica en moles a través de su peso molecular para poder aplicar los balances a carbono e hidrógeno.

³ El análisis elemental tiene que estar expresado en base húmeda, ya que el PCS que se va emplear para el cálculo de las entalpías de formación estándar a 25 °C también está expresado en base húmeda.

2.3 Fase acuosa: Entalpía de formación estándar a 25 °C

A la hora de calcular la entalpía de formación estándar a 25 °C de la fase acuosa se asume que el 100% de esta fase es agua (es una simplificación que no se aleja mucho de la realidad como se ha visto en el apartado 5.3.4 de la Memoria).

Esta entalpía, expresada en kJ/g fase acuosa, se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{fase acuosa}}^o = \text{masa}_{H_2O} * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},H_2O\text{ (l)}}^o \quad [\text{Ec. 7}]$$

Al aplicar la base de cálculo general vista en la sección 2.1, y teniendo en cuenta que toda la fase acuosa se considera agua, la masa de H₂O es igual a 1 g. De nuevo, como en el caso del charcoal, el CNSL y la fase orgánica, para hallar la entalpía de formación estándar a 25 °C de la fase acuosa en kJ/g MP, se ha de aplicar la Ecuación 2.

2.4 Fase gas: Entalpía de formación estándar a 25 °C

Para la obtención de la entalpía de formación estándar a 25 °C, expresada en kJ/g fase gas, se emplea la ecuación que se muestra a continuación:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{fase gas}}^o = \text{masa}_{\text{fase gas}} * \frac{\sum_i \left[\% \left(\frac{m}{M} \right)_i * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},i}^o \right]}{100} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Siendo

i: CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CO y CH₄⁴

%(m/m): porcentaje en masa de cada especie gaseosa i (Tabla 2)

h_{f,25 °C, i}^o: entalpía de formación estándar a 25 °C correspondiente a cada especie gaseosa i (Tabla 4), en kJ/g especie gaseosa

La mase de fase gas coincide con la base de cálculo general, es decir, es igual a 1 g. De la misma manera que para el resto de productos, se hace necesaria la aplicación de la Ecuación 2 para cambiar la entalpía de formación estándar a 25 °C de la base de cálculo general a la base de cálculo específica, quedando expresada en kJ/g MP.

⁴ Se excluye el H₂ dado que su entalpía de formación estándar a 25 °C es cero.

3. Cálculo del PCI de la fase gas obtenida

En esta sección se detalla el procedimiento empleado para el cálculo del PCI del total de la fase gas que se obtiene⁵, en base libre de N₂ y expresado en MJ/m³N. Para la realización de los cálculos, se requiere de la composición volumétrica de dicha fase gas, la cual se expone en la Tabla 5⁶ y de las entalpías que se van a emplear, mostradas en la Tabla 6.

Tabla 5. Moles y composición volumétrica de la fase gas obtenida en la prueba a 500 °C, en base libre de N₂

Moles		% (v/v)	
Moles CO ₂	1,36	% CO ₂	46,84
Moles C ₂ H ₄	0,02	% C ₂ H ₄	0,80
Moles C ₂ H ₆	0,09	% C ₂ H ₆	3,25
Moles H ₂	0,22	% H ₂	7,52
Moles CO	0,38	% CO	13,14
Moles CH ₄	0,82	% CH ₄	28,44
Moles totales	2,90		

Tabla 6. Entalpías de formación estándar a 25 °C en base molar

Especie y estado de agregación	Entalpías de formación (1 atm, 25 °C) (MJ/mol)
CO ₂ (g)	-0,39
C ₂ H ₄ (g)	0,05
C ₂ H ₆ (g)	-0,08
H ₂ (g)	0,00
CO (g)	-0,11
CH ₄ (g)	-0,07
H ₂ O (v)	-0,24

⁵ Para la elaboración de la Figura 21 de la Memoria, donde se mostraba la variación del PCI en función del tiempo y la temperatura, se emplean los mismos cálculos que se detallan en esta sección, pero se aplican puntualmente para la composición de la fase gas obtenida en cada instante.

⁶ La Tabla 5 se obtiene a partir de los pesos moleculares de cada especie gaseosa y de la Tabla 2 donde se indicaban las masas y la composición másica de la fase gas estudiada.

El siguiente paso consiste en definir el PCI. Para su cálculo en condiciones estándar de presión y temperatura, se recurre a la siguiente ecuación:

$$PCI = -h_{combustión} = h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{fase gas}}^o - h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{productos combustión}}^o \quad [Ec. 9]$$

Si se compara la anterior ecuación con la Ecuación 4, podría pensarse que se trata de la misma ecuación. La diferencia entre ambas se halla en la definición de la entalpía estándar de formación a 25 °C de los productos de combustión, como se muestra a continuación:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{productos combustión}}^o = \text{moles}_{CO_2} * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},CO_2}^o + \text{moles}_{H_2O} * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},H_2O(v)}^o \quad [Ec. 10]$$

Como se puede observar en la Ecuación 10, a diferencia de la Ecuación 5 se hace uso de la entalpía estándar de formación a 25 °C del agua en fase vapor, ya que en este caso se calcula el PCI y no el PCS. Además, puesto que el PCI de la fase gas se desea expresar en MJ/m³N, las entalpías de formación estándar a 25 °C empleadas se expresan en MJ/mol (posteriormente se pasa de MJ/mol a MJ/m³N⁷) y las cantidades de los productos de combustión, por tanto, se encuentran expresados en moles de producto de combustión por mol de fase gas (moles CO₂ y moles H₂O en la Ecuación 10).

Para hallar los moles de los productos de combustión por cada mol de la fase gas que se obtiene, se plantea la siguiente reacción:



Por tanto, planteando un balance de materia en moles:

- Balance a C: $a + 2b + 2c + e + f = h$
- Balance a H: $4b + 6c + 2d + 4f = 2i \rightarrow 2b + 3c + d + 2f = i$

Del mismo modo que en la sección 2.2, al emplear condiciones estándar de presión y temperatura, el oxígeno se excluye del balance de materia puesto que no aporta ninguna información necesaria para el cálculo del PCI (su entalpía de formación estándar a 25 °C es cero).

⁷ 1 m³N ≡ 44,642 moles

Sustituyendo los coeficientes estequiométricos a, b, c, d, e y f por los porcentajes en volumen de la Tabla 5⁸ transformados en tantos por uno, se obtienen los moles de CO₂ y H₂O por mol de fase gas.

Finalmente, para el cálculo de la entalpía estándar de formación a 25 °C de la fase gas, se emplea la siguiente ecuación:

$$h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},\text{fase gas}}^o = \frac{\sum_i \left[\% \left(\frac{v}{V} \right)_i * h_{f,25\text{ }^{\circ}\text{C},i}^o \right]}{100} \quad [\text{Ec. 11}]$$

Siendo

i: CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CO y CH₄⁹

%(v/v)_i: porcentaje en volumen de cada especie gaseosa i (Tabla 5)

h_{f, 25 °C, i}^o: entalpía de formación estándar a 25 °C correspondiente a cada especie gaseosa i (Tabla 6), en MJ/mol especie gaseosa

⁸ Dichos porcentajes en volumen expresan los moles de cada especie gaseosa partidos por el total de moles de la fase gas sobre la que se calcula el PCI.

⁹ Se excluye de nuevo el H₂ dado que su entalpía de formación estándar a 25 °C es cero.