

CURSO 2017/2018

Viabilidad del uso de biodiésel en aviación

Trabajo Fin de Máster

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN
EFICIENCIA ENERGÉTICA**



ENRIQUE CABEZAS CASTAÑO

Ingeniero Técnico Aeronáutico especialidad en Aeronaves
Graduado en Ingeniería Aeroespacial

TUTOR: Ricardo Aguasca Colomo

CO-TUTOR: Vicente Henríquez Concepción

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Máster se va a estudiar la viabilidad de sustituir un keroseno de aviación y un gasoil de automóvil por un biodiésel o una mezcla de biodiésel con otros líquidos combustibles. Se pretende con esta línea de investigación intentar reducir en el futuro próximo la huella ecológica que produce el transporte.

Para ello, se ha sintetizado biodiésel a partir de aceite de girasol de fritura mediante un proceso de transesterificación y se han calculado en laboratorio diversas propiedades químicas. Mediante la mezcla del biodiésel obtenido con otros líquidos combustibles, se intentarán alcanzar las propiedades químicas del petrocombustible que se desea sustituir.

Se pretende también concienciar a la población en cuanto a la separación de los aceites utilizados en los hogares, ya que estos residuos pueden convertirse en un recurso para todos, por ejemplo, en biodiésel para su uso en el transporte.

Para determinar la mezcla de biodiésel óptima para reemplazar el combustible a sustituir, se ha realizado un ensayo de penetración de combustible y otro de estabilidad de llama y se han comparado los resultados empíricos con los del combustible original. Se ha buscado en la bibliografía las propiedades químicas del líquido combustible que más afectan en los dos ensayos llevados a cabo para analizar los resultados obtenidos en base a la variación de esas propiedades.

AGRADECIMIENTOS

GRACIAS A YANELIS, POR AGUANTAR TODAS ESAS HORAS EN LAS QUE DEBÍ ESTAR, Y NO PUDE ESTAR.

Gracias a mis tutores, Ricardo Agasca y Vicente Henríquez, y a mi coordinador de TFM, Juan Ortega, por asesorarme y ayudarme a cumplir este objetivo.

Gracias a Luis Fernández, por todo el tiempo invertido en el laboratorio para ayudarme.

Gracias al Ejército del Aire, en especial al Ala 46 y a la Base Aérea de Gando, por donar el aceite de fritura y el keroseno de aviación JP-8 necesarios para realizar este proyecto.

Gracias a la Universidad de Las Palmas, por su Convenio de Colaboración con el Ejército del Aire que me ha permitido cursar este Máster Universitario en Eficiencia Energética.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	OBJETIVO DE ESTE TRABAJO FIN DE MÁSTER	1
1.2.	PROBLEMÁTICA A RESOLVER	1
2.	TEORÍA DE COMBUSTIÓN EN TURBINAS DE GAS	3
2.1.	LA INYECCIÓN	3
2.2.	LA PULVERIZACIÓN.....	3
2.3.	PARÁMETROS DE LA PULVERIZACIÓN.....	5
2.3.1.	TAMAÑO MEDIO DE LA GOTA.....	5
2.3.2.	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LA GOTA.....	5
2.3.3.	FORMA	5
2.3.4.	ÁNGULO CÓNICO.....	6
2.3.5.	DISPERSIÓN	6
2.3.6.	PENETRACIÓN.....	6
2.4.	PARÁMETROS DE LA PENETRACIÓN.....	6
2.4.1.	TAMAÑO DE LA GOTA	7
2.4.2.	ÁNGULO CÓNICO.....	7
2.4.3.	FORMA	7
2.5.	PULVERIZADORES.....	7
2.5.1.	DIMENSIONES DEL PULVERIZADOR.....	7
2.5.2.	PULVERIZADOR DE AMPLIO RANGO	8
2.5.3.	PULVERIZADORES DE ROCIADO POR VENTILADOR.....	8
2.5.4.	PULVERIZADORES ROTATIVOS	8
2.5.5.	PULVERIZADORES ASISTIDOS POR AIRE	8
2.5.6.	PULVERIZADORES DE RÁFAGA	9
2.6.	EFFECTO DE LAS VARIABLES EN EL TAMAÑO MEDIO DE LA GOTA.....	9
2.6.1.	PROPIEDADES DEL LÍQUIDO	9
2.6.2.	PROPIEDADES DEL AIRE.....	10
2.6.3.	INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA DE LÍQUIDO	10
2.6.4.	MECANISMO DE DESINTEGRACIÓN DE LA LÁMINA DE LÍQUIDO.....	10
2.7.	RESUMEN DE LOS PUNTOS PRINCIPALES.....	11
2.8.	SISTEMA DE VAPORIZACIÓN Y FUTURAS TENDENCIAS.....	11
3.	PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	13
3.1.	PUNTO DE ANILINA	13

3.2.	CONSTANTE ANILINA-GRAVEDAD (AG).....	13
3.3.	GRAVEDAD API (°API)	13
3.4.	CONTENIDO DE CENIZAS.....	14
3.5.	TEMPERATURA DE AUTO-IGNICIÓN.....	14
3.6.	NÚMERO DE BROMO	14
3.7.	VALOR CALORÍFICO (CALOR DE COMBUSTIÓN).....	14
3.8.	RATIO CARBONO-HIDRÓGENO C/H	14
3.9.	PUNTO DE TURBIDEZ Y PUNTO DE FLUIDEZ.....	14
3.10.	EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD CORROSIVA MEDIANTE LÁMINA DE COBRE	15
3.11.	PROPIEDADES PSEUDO-CRÍTICAS.....	15
3.12.	DENSIDAD.....	15
3.13.	DESTILACIÓN	16
3.14.	RIESGOS DE INCENDIO	16
3.14.1.	Por carga electrostática.....	16
3.14.2.	Por colisión	16
3.15.	PUNTO DE INFLAMABILIDAD Y PUNTO DE IGNICIÓN	17
3.16.	SEDIMENTOS	17
3.17.	MASA MOLAR.....	17
3.18.	CALOR ESPECÍFICO	17
3.19.	AZUFRE	18
3.20.	TENSIÓN SUPERFICIAL.....	18
3.21.	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.....	19
3.22.	ESTABILIDAD TÉRMICA.....	20
3.23.	PRESIÓN DE VAPOR.....	20
3.24.	VISCOSIDAD.....	21
3.25.	CONTENIDO EN AGUA.....	21
4.	COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	22
4.1.	EFFECTOS SOBRE LA PULVERIZACIÓN DE LAS PEQUEÑAS GOTAS Y SOBRE LA EVAPORIZACIÓN	22
4.1.1.	EFFECTOS SOBRE LA PULVERIZACIÓN	22
4.1.2.	EFFECTOS SOBRE LA EVAPORIZACIÓN	22
4.1.3.	CONCEPTOS GENERALES	23
4.2.	EFFECTOS SOBRE LA IGNICIÓN Y LA EXTINCIÓN DE LA LLAMA.....	24
4.2.1	IGNICIÓN EN GASES PREMEZCLADOS ESTÁTICOS.....	24
4.2.2	IGNICIÓN EN GASES PREMEZCLADOS EN MOVIMIENTO	25
4.3.	EFFECTOS SOBRE LOS CONTAMINANTES DE ESCAPE	25

4.3.1	EFFECTOS SOBRE EL MONÓXIDO DE CARBONO	26
4.3.2	EFFECTOS SOBRE LOS HIDROCARBUROS NO QUEMADOS	26
4.3.3	ÓXIDOS DE NITRÓGENO	27
4.3.4	ÓXIDOS DE AZUFRE	28
4.3.5	FORMACIÓN DE CARBONO Y COMBUSTIÓN.....	28
5.	ESTADO DEL ARTE	29
5.1.	CASOS REALES EN LA AVIACIÓN.....	29
5.2.	ESTUDIOS EN ESTE CAMPO DE INVESTIGACIÓN	30
6.	SÍNTESIS DE BIODIÉSEL.....	36
6.1.	SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A PEQUEÑA ESCALA.....	36
6.1.1.	Biodiésel a partir de aceite de girasol sin usar	36
6.1.2.	Biodiésel a partir de aceite de girasol de fritura	41
6.2.	SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A GRAN ESCALA	42
6.2.1.	Biodiésel a partir de aceite de girasol sin usar	42
6.2.2.	Biodiésel a partir de aceite de girasol de fritura	46
7.	ENSAYOS EN LABORATORIO.....	48
7.1.	CÁLCULO DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD.....	48
7.1.1.	DENSIDAD Y VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL-METANOL.....	50
7.2.	ENSAYO DE PENETRACIÓN DE COMBUSTIBLE	51
7.2.1	ENSAYO CON GASOIL	53
7.2.2	ENSAYO CON BIODIÉSEL.....	54
7.2.3	ENSAYO CON 80% BIODIÉSEL + 20% METANOL.....	55
7.2.4	ENSAYO CON 75% BIODIÉSEL + 25% METANOL.....	56
7.2.5	ENSAYO CON 70% BIODIÉSEL + 30% METANOL.....	57
7.2.6	ENSAYO CON 60% BIODIÉSEL + 40% METANOL.....	58
7.3.	ENSAYO DE ESTABILIDAD DE LLAMA.....	62
7.3.1.	ENSAYO CON GASOIL	63
7.3.2.	ENSAYO CON BIODIÉSEL.....	63
7.3.3.	ENSAYO CON 80% BIODIÉSEL + 20% METANOL.....	63
7.3.4.	ENSAYO CON 75% BIODIÉSEL + 25% METANOL.....	64
7.3.5.	ENSAYO CON 70% BIODIÉSEL + 30% METANOL.....	64
7.3.6.	ENSAYO CON 60% BIODIÉSEL + 40% METANOL.....	64
8.	CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	65
8.1.	CONCLUSIONES FINALES	67
8.2.	DESARROLLO FUTURO.....	68
9.	Bibliografía	i

1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETIVO DE ESTE TRABAJO FIN DE MÁSTER

El objetivo de este Trabajo Fin de Máster es demostrar la viabilidad del uso de los biocombustibles en la aviación al obtener resultados empíricos en laboratorio semejantes a los obtenidos con los petrocombustibles utilizados actualmente.

Este trabajo cumple con el Objetivo 2020 de Valorización Energética, al transformar un residuo (aceite de fritura) en un recurso para obtener biodiésel y pretende también concienciar a la población para mejorar la separación en origen del aceite de fritura en los hogares, aceite a partir del cual hemos obtenido el biodiésel utilizado en los ensayos de laboratorio de este TFM. Además, este proyecto también cumple con el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación, en particular con los apartados “Transporte inteligente, sostenible e integrado” y “Acción sobre el cambio climático y eficiencia en la utilización de recursos y materias primas” pertenecientes al “Programa estatal de I+D+i orientada a los retos de la sociedad”.

1.2. PROBLEMÁTICA A RESOLVER

Pese a los grandes esfuerzos llevados a cabo por la industria aeronáutica para mejorar la aerodinámica de las aeronaves y la eficiencia de sus motores en busca de la reducción del impacto ambiental, el gran aumento en el número de vuelos ha provocado que estas mejoras no sean suficientes para reducir el problema de la contaminación. Limitar el número de vuelos o aumentar el precio de los billetes no parece ser una solución, ya que la posibilidad de viajar más rápido, más lejos y más frecuentemente debe seguir siendo un derecho para todos los ciudadanos.

Las emisiones globales de CO₂ en la aviación civil se corresponden tan solo con el 2% mundial, pero el hecho de que los gases resultantes de la combustión se cedan a la atmósfera a gran altitud agrava el problema del cambio climático y merece ser tenido en cuenta para reducirlo. Además, debido al ritmo en el que siguen aumentando los viajeros en el transporte aéreo se estima que, si no se toman medidas, en el año 2050 se llegue al 3% de emisiones de CO₂.

En cuanto a las ventajas del uso de biodiésel, podemos destacar:

- Disminuye las emisiones de los motores
- Alternativa en el uso del suelo (evita la erosión y la desertificación)
- Reduce el desgaste en la bomba de inyección y en las toberas (mayor lubricación e índice de cetano)
- No tiene compuestos de azufre
- Tiene mejores propiedades lubricantes y mucho mayor índice de cetano que el petrodiesel
- Se puede utilizar directamente en los motores actuales sin necesidad de modificaciones previas o con muy pequeñas modificaciones
- Presenta una solución para no depender de los países productores de petróleo

Sin embargo, también tenemos que tener en cuenta una serie de inconvenientes:

- Menor poder calorífico que el petrodiesel (aunque compensado por el mayor índice de cetano)
- Deforestación y desplazamiento de otros cultivos
- Se degrada, por lo que el tiempo de almacenamiento es limitado

2. TEORÍA DE COMBUSTIÓN EN TURBINAS DE GAS

2.1. LA INYECCIÓN

Casi todos los combustibles utilizados en turbinas de gas han de pulverizarse antes de inyectarlos en la cámara de combustión. La pulverización consiste en convertir un volumen de líquido en múltiples gotas pequeñas con el objetivo de aumentar la superficie de contacto del fluido con el aire y facilitar con ello su evaporización. La pulverización es fácil de conseguir para la mayoría de los líquidos, basta con conseguir una alta velocidad relativa entre el líquido que se desea atomizar y el aire o gas que lo envuelve.

Los primeros pulverizadores utilizados en turbinas de gas fueron los llamados pulverizadores simples, con un inyector en el que el combustible presurizado es introducido en una cámara en espiral a través de puertos tangenciales, descargándose en forma de una lámina cónica que se desintegra rápidamente en gotas. El problema de los pulverizadores simples es que la llama es estable únicamente en un reducido rango de flujo de combustible. Para solucionar este inconveniente, se introdujeron los pulverizadores de amplio rango.

El inyector ideal ha de tener las siguientes características:

- Buena pulverización en todos los rangos de flujo de combustible
- Respuesta rápida a los cambios del acelerador
- Independiente de las inestabilidades de flujo
- Baja tasa de bloqueo por contaminantes y por acumulación de carbono en la tobera
- Bajo coste, ligero, fácil de fabricar y fácil de sustituir en servicio
- Baja susceptibilidad al daño en los procesos de fabricación y de instalación

2.2. LA PULVERIZACIÓN

Tal y como establece Lefebvre [9], en las cámaras de combustión de las turbinas de gas, la pulverización se consigue normalmente extendiendo el combustible en una capa delgada para inducir inestabilidad y promover con ello la desintegración de la capa de combustible en forma de gotas. La función del pulverizador es la de dividir el combustible en finas gotas dentro de la cámara de combustión en una forma y dirección controladas. Uno de los dos ensayos experimentales de este TFM se basa en la penetración del líquido combustible, la pulverización juega un papel clave en este proceso.

Existen varios modos de desintegración del chorro, pero en todos ellos el mecanismo final consiste en fragmentar un hilo inestable de líquido en filas de gotas según el mecanismo clásico postulado por Rayleigh. De acuerdo con esta teoría, una columna circular de líquido se vuelve inestable y se fracciona en forma de gotas cuando la amplitud de una pequeña perturbación, simétrica respecto al eje del chorro, aumenta hasta la mitad del diámetro del chorro del líquido sin perturbación.

De acuerdo a Fraser et al. [5], hay tres modos de desintegración de la lámina. Estos tres modos se denominan: desintegración de borde, desintegración de ola y desintegración de lámina perforada.

En el modo de borde, las fuerzas creadas por la tensión superficial causan la contracción del borde libre de la lámina de líquido formando un borde espeso, que se fragmenta mediante el mecanismo correspondiente a la desintegración de un chorro libre. Este modo de desintegración es más propenso a darse cuando la viscosidad y la tensión superficial del líquido son altas. Tiende a producir grandes gotas, junto con numerosas pequeñas gotas satélite de las grandes gotas.

En la desintegración de lámina perforada, aparecen agujeros en la lámina a una cierta distancia del orificio. Los agujeros están definidos por bordes que se forman desde el líquido que estaba inicialmente en el interior. Estos agujeros crecen rápidamente hasta fusionarse con los bordes de los agujeros adyacentes y se producen ligamentos de formas irregulares que finalmente se fragmentan en gotas de diversos tamaños.

La desintegración puede ocurrir también en ausencia de perforaciones, mediante la generación de un movimiento en forma de ola en la lámina que produce que algunas superficies de la lámina salgan impulsadas antes de alcanzar el borde. Estas superficies se contraen rápidamente bajo la acción de la tensión superficial y se desintegran por la acción del aire o la turbulencia del líquido.

A veces pueden ocurrir dos modos de fragmentación de la lámina simultáneamente, y su importancia relativa puede influir tanto en el tamaño medio de la gota como en la distribución del tamaño de la gota.

La pulverización de un líquido combustible es relativamente sencilla de conseguir. Así, si hay queroseno o gasoil en el interior de una tubería a una presión mayor de 100 kPa que la presión ambiente, el combustible saldrá por un agujero en la tubería en forma de un rociado con buena pulverización. Los inyectores de combustible que utilizan este sencillo sistema son conocidos como pulverizadores de orificio plano, pero estos aparatos no son utilizados normalmente en turbinas de gas, aunque sí son ampliamente utilizados en postquemadores, donde el sistema de inyección de combustible consiste normalmente en uno o más colectores circulares soportados por montantes en el interior de la tubería del chorro. El objetivo es suministrar una distribución uniforme de combustible bien pulverizado en toda la corriente del gas que fluye hacia la cámara de combustión. Los rociados producidos por pulverizadores de orificio plano tienen normalmente un ángulo cónico entre 5° y 15°. La velocidad del aire o del gas es importante porque el proceso de atomización no es instantáneo y transcurre un pequeño tiempo desde que el chorro de combustible sale por el orificio hasta que se produce la pulverización completa, momento en el que el tamaño de la gota llega a un valor crítico más allá del cual no se produce ninguna desintegración más.

El inconveniente principal de los pulverizadores de orificio plano es que producen un ángulo cónico de rociado demasiado pequeño, lo que impide su uso masivo en aplicaciones de turbinas de gas. En cambio, los pulverizadores de presión en espiral producen ángulos cónicos mucho mayores ya que, bajo la acción de la fuerza centrífuga, se induce un movimiento en espiral al combustible que lo extiende en forma de cono hueco tan pronto como abandona el orificio. La forma más sencilla de pulverizador de presión en espiral se denomina pulverizador simple. En ellos, la cámara de combustión en espiral es alimentada mediante puertos tangenciales que proporcionan al combustible una gran velocidad angular. La salida de la cámara en espiral es el orificio final, orificio hacia el que fluye el líquido en rotación bajo fuerzas axiales y radiales para salir del pulverizador en forma de cono hueco. El ángulo cónico se determina por

las magnitudes relativas de las componentes axial y radial de la velocidad a la salida del orificio final.

Las propiedades más importantes del combustible para la pulverización son la tensión superficial, la viscosidad y la densidad. En la práctica, sin embargo, la tensión superficial adquiere mucha menos importancia, ya que todos los combustibles de turbinas de gas tienen un valor de tensión superficial muy similar. Esto ocurre también con la densidad. En cuanto al valor de la viscosidad, puede llegar a duplicarse en algunas aplicaciones, apreciándose su efecto en el tamaño medio de la gota.

Las dos propiedades más importantes del aire para la pulverización son la presión y la temperatura. Ambos parámetros se consideran normalmente como componentes de la densidad del aire. Sin embargo, esto es una amplia simplificación y hay que tratarla con cuidado para que no resulte en un error grave.

2.3. PARÁMETROS DE LA PULVERIZACIÓN

Las características importantes en la pulverización para las actuaciones de la combustión son el tamaño medio de la gota, la distribución del tamaño de la gota, la forma, el ángulo cónico y la penetración.

2.3.1. TAMAÑO MEDIO DE LA GOTA

El término “tamaño medio de la gota” se ha creado para facilitar el cálculo de los ratios de evaporización y poder comparar las cualidades de pulverización de distintos rociados, aunque su definición puede variar según el uso particular. El “diámetro medio de Sauter” (SMD) es el más utilizado. Se define como el diámetro de una gota que tenga el mismo ratio volumen/área que todo el rociado. El tamaño medido de la gota se ve afectado principalmente por la viscosidad del líquido combustible, tal y como veremos en los resultados obtenidos en este trabajo.

$$SMD = \frac{\sum nD^3}{\sum nD^2}$$

2.3.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LA GOTA

Debido a la naturaleza heterogénea del proceso de pulverización, los hilos y ligamentos formados por los diversos mecanismos de desintegración de lámina y de chorro varían ampliamente en diámetro, y las gotas principales junto con sus pequeñas gotas satélite varían consecuentemente en tamaño. Únicamente bajo ciertas condiciones especiales se puede producir un rociado homogéneo. De esta manera, además del tamaño medio de la gota, la distribución de los tamaños de gota es un parámetro de gran importancia a la hora de definir un rociado. Los tamaños de gota en las turbinas de gas modernas se encuentran en un rango de diámetro entre 10 y 400 μm . En cuanto a la distribución del tamaño de la gota, es complicada de determinar tanto teóricamente como experimentalmente.

2.3.3. FORMA

La forma se refiere a la uniformidad de la distribución circunferencial de combustible en un rociado cónico. Una forma pobre afecta negativamente a muchos aspectos de la actuación de la combustión, en particular, al factor de forma y a las emisiones de contaminantes, mediante

la creación de bolsas de mezcla en la zona de combustión primaria que son apreciablemente más ricas o más pobres que el ratio combustible/aire de diseño.

En el ensayo experimental de penetración de combustible llevado a cabo en este TFM, nos ayudaremos de un haz láser para poder obtener la forma aproximada de cada pulverización de combustible.

2.3.4. ÁNGULO CÓNICO

El ángulo cónico de pulverización tiene una gran influencia en la ignición, los límites de estabilización y el humo de los gases de escape. Con pulverizadores de orificio simple el ángulo cónico es estrecho y las gotas de combustible son equitativamente dispersadas en todo el volumen de rociado. Los rociadores de este tipo se denominan rociadores sólidos. Es posible producir conos sólidos con pulverizadores en espiral, pero para aplicaciones de turbinas de gas, el rociado se produce normalmente en forma de cono hueco de gran ángulo, con la mayoría de las gotas concentradas en la periferia.

2.3.5. DISPERSIÓN

La dispersión de un rociado puede ser expresada cuantitativamente en cualquier instante si se conoce el volumen de combustible dentro de la cámara de combustión. El grado de dispersión puede definirse como el cociente entre el volumen del rociado y el volumen de combustible contenido en el volumen anterior. La ventaja de una buena dispersión es que permite que el combustible se mezcle rápidamente con el gas que lo rodea, mejorando su evaporización y aumentando el calor liberado.

2.3.6. PENETRACIÓN

La penetración de una pulverización puede definirse como la distancia máxima que alcanza el combustible cuando se inyecta en aire estancado. En la penetración influyen dos magnitudes relativas de dos fuerzas opuestas: la energía cinética del chorro inicial de combustible y la resistencia aerodinámica del gas que rodea al combustible. La velocidad inicial del combustible es alta, pero según va avanzando el proceso de atomización y aumentando la superficie que abarca el rociado, la energía cinética del combustible se va disipando debido a las fuerzas friccionales del gas. Cuando las gotas han perdido completamente su energía cinética, su trayectoria viene definida consecuentemente por la fuerza gravitatoria y por el movimiento del gas que las rodea.

En general, un rociado compacto y estrecho tendrá una penetración alta, mientras que un rociado bien atomizado con un gran ángulo cónico tendrá una baja penetración al sufrir una mayor resistencia del aire. Las primeras gotas ceden su energía al gas que lo rodea, el cual comienza a moverse junto con el rociado; así, el gas ofrece menos resistencia a las siguientes gotas que consecuentemente penetran una mayor distancia.

En el primer ensayo experimental de este TFM nos centraremos en la penetración alcanzada por cada uno de los diferentes líquidos combustibles.

2.4. PARÁMETROS DE LA PENETRACIÓN

Los parámetros de la penetración de combustible de mayor interés para el diseñador son el tamaño medio de la gota, la distribución del tamaño de la gota, el ángulo cónico y la forma.

2.4.1. TAMAÑO DE LA GOTA

Aunque un rociado contiene muchas más gotas de tamaño pequeño que de tamaño grande, son las gotas con tamaño relativamente grande las que determinan el diámetro medio de la gota del rociado. Así, para que una muestra determinada de gotas pueda representar al rociado completo, es de vital importancia que se incluyan en la muestra las gotas de tamaño grande. Para tener una estimación razonablemente fiable de la calidad del rociado, es necesario medir aproximadamente unas 3000 gotas.

Los métodos de medida del tamaño de la gota son principalmente tres: métodos directos, métodos indirectos y métodos de simulación (en los que el combustible es sustituido por un líquido que se solidifica tras la atomización de modo que puedan medirse y contabilizarse las gotas solidificadas).

Actualmente se están realizando investigaciones en métodos ópticos que permitan medir el tamaño de la gota y la distribución del tamaño de la gota. Estos métodos tienen una importante ventaja al no requerir la inserción de un aparato de muestreo en el interior del flujo que puede alterar los resultados. Las gotas de mayor interés en la combustión son aquellas que superan las 10 μm de diámetro, ya que las pequeñas gotas se evaporan muy rápidamente y representan un porcentaje muy pequeño de la masa total de líquido en el rociado.

2.4.2. ÁNGULO CÓNICO

Uno de los problemas en la medición del ángulo cónico es que los atomizadores en espiral tienen límites curvos, debido al efecto del arrastre del aire por el rociado. Para superar este inconveniente, el ángulo cónico se define normalmente como el ángulo formado por dos líneas rectas que parten desde el orificio de descarga y cortan al contorno del rociado a una cierta distancia del pulverizador.

Todavía no se ha definido un método que sea totalmente satisfactorio para la medición y la definición de ángulos de rociado, ya que es complicado identificar el borde exterior del rociado con un grado suficiente de certeza. Consecuentemente, el ángulo cónico solo puede evaluarse con una distribución radial del flujo de combustible a una cierta distancia aguas abajo del pulverizador.

2.4.3. FORMA

La distribución circunferencial de un rociado cónico puede determinarse instalando el pulverizador verticalmente en una cámara, descargando hacia abajo en una bandeja colectora dividida en segmentos. Cada segmento drena por separado en un tubo de muestra. El flujo se detiene cuando uno de los tubos se llena, y el tubo con el nivel más bajo es el que se utiliza para la lectura de la forma. Una forma del 80 por ciento se considera aceptable para la mayoría de aplicaciones.

2.5. PULVERIZADORES

2.5.1. DIMENSIONES DEL PULVERIZADOR

La dimensión más importante del pulverizador es el grosor de la lámina de líquido al salir por el orificio final. El tamaño medio de la gota es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada del grosor de la lámina de líquido. Así, si se mantienen constantes todos los

parámetros que afectan a la pulverización, un aumento del tamaño del pulverizador implicará una reducción en la calidad de la pulverización.

El efecto del incremento de la presión de inyección de combustible es doble y contrapuesto. Por un lado, el aumento de la velocidad en la descarga de combustible se traduce en un aumento de la penetración del rociado. Pero, por otro lado, el aumento de la presión en la inyección de combustible mejora la pulverización y resulta en un aumento de la superficie del rociado y, por tanto, aumenta también la resistencia aerodinámica sufrida por el rociado, lo que se traduce finalmente como una reducción en la penetración. Esta reducción en la penetración del rociado producida por el aumento de la presión de aire, junto con la correspondiente disminución del ángulo cónico, puede conducir a concentraciones excesivas de combustible en la región adyacente al pulverizador. La consecuencia de estas altas concentraciones de combustible es un aumento de la formación de hollín, un aumento de la radiación de la llama y un aumento de la producción de humos en el escape.

2.5.2. PULVERIZADOR DE AMPLIO RANGO

Uno de los inconvenientes del pulverizador simple es que su ratio de flujo varía según la raíz cuadrada de la presión diferencial de la inyección. Así, al duplicar el ratio de flujo de combustible, se requiere aumentar cuatro veces la presión de inyección de combustible. Para superar este inconveniente, se han desarrollado varios pulverizadores de amplio rango (como los pulverizadores dúplex, los pulverizadores de orificio doble o los pulverizadores de derrame), en los que los ratios de salida de combustible de máxima a mínima mayores de 20 se pueden conseguir con presiones de inyección de combustible inferiores a 7000 kPa.

2.5.3. PULVERIZADORES DE ROCIADO POR VENTILADOR

Los pulverizadores de rociado por ventilador son ideales para las pequeñas cámaras de combustión, ya que proporcionan una buena propagación lateral del combustible y permiten consecuentemente disminuir el número de puntos de inyección de combustible.

2.5.4. PULVERIZADORES ROTATIVOS

En el pulverizador rotativo la alimentación del líquido se produce en una superficie giratoria, donde se propaga de manera uniforme bajo la acción de la fuerza centrífuga. La superficie giratoria puede tener la forma de un disco plano, de un disco con álabes o de una rueda con ranuras, y los diámetros pueden variar desde los 25 hasta los 450 mm.

2.5.5. PULVERIZADORES ASISTIDOS POR AIRE

El flujo de aire tiene un efecto beneficioso al facilitar la desintegración de un chorro o una película de líquido. Un ejemplo donde se utiliza el flujo de aire es en las toberas simples, toberas en las que el gran inconveniente es que si los puertos en espiral están dimensionados para suministrar el máximo flujo de combustible a la máxima presión de inyección, entonces la presión diferencial de combustible para el mínimo flujo de combustible es demasiado baja como para obtener una buena pulverización. Este problema se puede solucionar con orificios dobles o toberas dúplex, sin embargo, otra opción es mantener el pulverizador en espiral simple, que siempre proporciona una buena pulverización a flujos de combustible altos, y utilizar una corriente de aire para mejorar el proceso de atomización a bajos flujos de combustible.

2.5.6. PULVERIZADORES DE RÁFAGA

El principio de funcionamiento del pulverizador de ráfaga es exactamente el mismo que el del pulverizador asistido por aire, ambos emplean la energía cinética de un flujo de aire para desintegrar el chorro o la lámina de combustible primeramente en ligamentos y posteriormente en gotas. La mayor diferencia entre ambos pulverizadores reside en la cantidad de aire y su velocidad de pulverización. En la tobera asistida por aire, el aire es suministrado por un compresor o un cilindro de alta presión y es importante mantener el ratio de flujo de aire en un mínimo. Sin embargo, al no existir ninguna restricción en la presión del aire, la velocidad del aire puede ser muy alta. Los pulverizadores de ráfaga tienen muchas ventajas frente a los pulverizadores de presión, especialmente en sus aplicaciones en motores de turbinas de gas de alto ratio de presión.

2.6. EFECTO DE LAS VARIABLES EN EL TAMAÑO MEDIO DE LA GOTA

Los principales factores que afectan al tamaño medio de la gota del rociado son las propiedades del líquido, las propiedades del aire y la geometría del pulverizador.

2.6.1. PROPIEDADES DEL LÍQUIDO

Las propiedades del líquido de importancia en la pulverización son la viscosidad, la tensión superficial y la densidad.

Las fotografías a alta velocidad tomadas en los ensayos, muestran que las fuerzas de la viscosidad tienden a suprimir la formación, en la superficie del líquido, de las olas que normalmente preceden a la pulverización. En lugar de gotas, las fuerzas de la viscosidad provocan que el líquido salga por la boquilla del pulverizador en la forma de largos ligamentos. Además, las fuerzas de viscosidad resisten la desintegración de los ligamentos en gotas, así que cuando finalmente se produce la pulverización, ésta sucede muy aguas abajo en regiones con muy baja velocidad. Consecuentemente, un aumento en la viscosidad se traduce en un aumento en el tamaño de las gotas.

En los ensayos experimentales de este TFM se han obtenido resultados acordes a esta teoría, obteniendo un valor de penetración muy bajo para el biodiésel (de alta viscosidad), debido a la formación de grandes gotas que han disipado la mayor parte de la energía para vencer las fuerzas viscosas que dificultaban la pulverización, y siguiendo por tanto con una pequeña energía cinética y con gran resistencia al avance debido a la resistencia aerodinámica.

Las fuerzas de la tensión superficial tienden a impedir la pulverización al resistir las perturbaciones o distorsiones en la superficie del líquido, y por lo tanto oponiéndose a la creación de ondas superficiales y retrasando el inicio de la formación de los ligamentos.

La densidad afecta al tamaño de la gota de una manera compleja. Para cualquier ratio de flujo dado, un incremento en la densidad del líquido produce un rociado más compacto que es menos propenso a la acción que tiene el aire a alta velocidad sobre la pulverización, lo que igualmente se traduce en el aumento del tamaño medio de la gota. Sin embargo, un incremento en la densidad del líquido también mejora la pulverización al reducir el espesor de la lámina producida en el labio del pulverizador. La influencia contrapuesta de estos dos factores provoca que la influencia final de la densidad del líquido sobre el tamaño medio de la gota sea de poca importancia.

2.6.2. PROPIEDADES DEL AIRE

De todos los factores que influyen en el tamaño medio de la gota, la velocidad del aire es indudablemente el de mayor importancia. En los combustibles de baja viscosidad, el tamaño medio de la gota es inversamente proporcional a la velocidad del aire. Esto muestra la importancia del diseño de los pulverizadores, al intentar optimizar la mayor velocidad del aire a la que el líquido puede quedar expuesto minimizando la caída de presión en la cámara de combustión.

En el ensayo de penetración de combustible llevado a cabo en este trabajo no se tendrá en cuenta la velocidad del aire, ya que éste se realizará con el aire en reposo en el interior de un paralelepípedo de ensayo.

Otra consideración importante en el diseño de un pulverizador es el ratio de masa aire/líquido. Este factor tiene gran importancia sobre el tamaño medio de la gota, ya que la calidad de la atomización empieza a disminuir cuando el ratio aire/líquido desciende de 4, y se deteriora bruscamente por debajo de 2. Para ratios mayores de 5, el incremento del aire deja de tener importancia sobre el tamaño medio de la gota, que tiende a disminuir levemente con el aumento de dicho ratio.

2.6.3. INFLUENCIA DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA DE LÍQUIDO

Valores altos de viscosidad y de flujo de líquido proporcionan espesores altos de película. Las películas de poco espesor producen una mejor pulverización, de acuerdo a la siguiente relación: $SMD \propto t^{0.4}$. Esto es un resultado interesante ya que, si los demás parámetros se mantienen constantes, el espesor de la película de líquido es directamente proporcional al tamaño de la tobera, lo que quiere decir que el tamaño medio de la gota ha de ser proporcional a la 0.4 potencia de la escala lineal del pulverizador.

2.6.4. MECANISMO DE DESINTEGRACIÓN DE LA LÁMINA DE LÍQUIDO

El factor más importante en el proceso de desintegración es el movimiento relativo entre la capa exterior del chorro y el aire. Este movimiento, combinado con la fricción del aire, produce irregularidades en la superficie lisa del líquido y la formación de ligamentos inestables. Con el aumento de la velocidad del aire, el tamaño de los ligamentos disminuye, se reduce su vida, y tras su colapso, se forman gotas mucho más pequeñas de acuerdo con la teoría de Rayleigh.

El hecho de que las láminas de líquido más gruesas produzcan ligamentos más anchos que se desintegran en forma de gotas más grandes, subraya la importancia de extender el líquido en una película fina para poder conseguir una apropiada pulverización. Rizk y Lefebvre [13] determinaron que el espesor de la película del líquido depende tanto de las propiedades del aire como de las propiedades del líquido. Valores altos de viscosidad del líquido y/o de flujo de líquido producen películas más anchas, mientras que las variaciones en la tensión superficial no muestran ningún efecto sobre el espesor de la lámina de líquido. Sin embargo, observaron que las láminas de los líquidos de baja tensión superficial se desintegran más fácilmente bajo la acción del flujo de aire, y que los ligamentos resultantes de esa desintegración son más cortos.

2.7. RESUMEN DE LOS PUNTOS PRINCIPALES

Se pueden obtener las siguientes conclusiones de los ensayos experimentales con diversos pulverizadores:

1. El tamaño medio de la gota del rociado aumenta con la viscosidad del líquido, la tensión superficial y con el descenso del ratio aire/líquido. El ratio de masa aire/líquido debe ser superior a 3 idealmente, y deja de tener un efecto positivo en la pulverización para ratios mayores de 5.
2. La densidad del líquido tiene un efecto poco relevante en el tamaño medio de la gota.
3. Las propiedades del aire más relevantes en la pulverización son la densidad y la velocidad.
4. Para cualquier tamaño dado de pulverizador anterior a la formación de la película de líquido, la pulverización más fina se obtiene aumentando el diámetro de la boquilla tanto como sea posible. Esto sucede porque el aumento en el diámetro reduce el espesor de la película de líquido, lo que se traduce en la reducción del tamaño medio de la gota ($SMD \propto t^{0.4}$).
5. El proceso de pulverización se completa a una distancia aguas abajo aproximadamente de 1.5 veces el diámetro de la boquilla del pulverizador. Más allá de esta distancia, el tamaño medio de la gota aumenta gradualmente con la evaporación y, probablemente, con la fusión de las gotas entre sí.
6. Los mínimos tamaños de gota se obtienen utilizando pulverizadores diseñados para proporcionar el máximo contacto físico posible entre el aire y el líquido.

2.8. SISTEMA DE VAPORIZACIÓN Y FUTURAS TENDENCIAS

Una alternativa a la pulverización, es decir, otro modo de preparar el combustible para la combustión, es calentarlo sobre el punto de ebullición de su componente hidrocarburo más pesado, de modo que todo el combustible se convierta en gas antes de la combustión. Estos sistemas de vaporización se han estado utilizando en cámaras de combustión de turbinas de gas durante muchos años.

Hoy en día es totalmente conocido el hecho de que la inyección del combustible, o bien la preparación del combustible, es de vital importancia en todos los aspectos de la combustión y es una parte esencial a tener en cuenta en el diseño de la cámara de combustión. Se pueden distinguir varias tendencias futuras. Para motores industriales, la demanda creciente de capacidad multicomcombustible, combinada con la inyección de agua, añade diversos problemas y complejidad al diseño del pulverizador. Para todos los motores, los requerimientos de bajas emisiones contaminantes, especialmente de NO_x y humos, obligan a centrarse en la consecución de una evaporización completa del combustible y una mezcla completa de aire-combustible antes de la combustión. Esto puede provocar problemas de apagones de llama que requieren una geometría variable y/o una inyección de combustible por fases para poder solucionarlos.

Los combustibles alternativos que se están investigando hoy en día para aplicaciones de turbinas de gas requieren una fina pulverización para conseguir una actuación satisfactoria en términos de encendido, eficiencia de la combustión, y bajas emisiones contaminantes. Al mismo tiempo, su alto contenido aromático agrava considerablemente los problemas por

calentamiento y el atasco de los conductos de combustible debido a la formación de sustancias pegajosas.

Por todo lo expuesto, parece evidente que el inyector de combustible continuará siendo de vital importancia en los próximos años, requiriendo grandes esfuerzos en su desarrollo e investigación.

3. PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

La escasez de combustibles de los años 70 y 80, fuera real o ficticia, junto con el oscilante precio del petróleo, ha llamado la atención de la sociedad respecto al posible agotamiento de los pozos de petróleo. Esta situación también ha demostrado la gran dependencia de la economía occidental de los países productores de petróleo.

Desde comienzos de los años 70, todos los países industrializados han realizado un gran esfuerzo en la investigación y desarrollo de nuevas fuentes de energía, así como de combustibles comerciales. La producción de combustibles de hidrocarburos sintéticos, que se había estancado desde la Segunda Guerra Mundial, se ha reactivado. Se están explotando de nuevo muchos depósitos de crudos pesados, alquitranes y esquistos. Los bosques se están convirtiendo en potenciales desiertos para producir el material base de los combustibles alcohólicos, y muchos combustibles de baja calidad que no se han tenido en cuenta hasta ahora, están siendo considerados para los procesos de combustión.

A continuación, se realiza el resumen de varias propiedades de los combustibles líquidos que estudió Odgers [11]. Los componentes orgánicos puros tienen fuertes tendencias correlativas debido a su naturaleza isométrica. Los combustibles comerciales, que son una mezcla de hidrocarburos, también muestran este tipo de tendencia.

3.1. PUNTO DE ANILINA

El punto de anilina es la temperatura a la que volúmenes iguales de un combustible determinado y de anilina se vuelven miscibles bajo unas condiciones experimentales controladas. La muestra de combustible debe estar seca y la anilina debe estar destilada recientemente.

3.2. CONSTANTE ANILINA-GRAVEDAD (AG)

Esta constante es el producto de la densidad del combustible (definida en términos de gravedad API) y el punto de anilina (medido en grados Fahrenheit). Es un valor muy útil para las correlaciones. Los valores típicos para los combustibles de turbinas de gas son los siguientes:

$$AG = 5000 \text{ a } 8000 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$AG_{SI} = 1,5 \times 10^5 \text{ a } 3,0 \times 10^5 \text{ K}$$

3.3. GRAVEDAD API ($^\circ\text{API}$)

La gravedad API representa una medida de la densidad del combustible a 60 $^\circ\text{F}$ (15,6 $^\circ\text{C}$). Viene dada por la siguiente ecuación.

$$^\circ\text{API} = \frac{141,5}{d_{60^\circ\text{F}}} - 131,5$$

Para las correlaciones, resulta más conveniente utilizar la gravedad API que la densidad normal.

3.4. CONTENIDO DE CENIZAS

Los combustibles destilados contienen poco contenido de cenizas o incluso tienen contenido nulo y no presentan problemas para las turbinas de gas. Sin embargo, el problema aparece en los combustibles en los que el contenido de cenizas excede el 0,1% en masa. La ceniza es generalmente una mezcla de componentes metálicos inorgánicos solubles y/o insolubles. En la zona de la reacción, ese tipo de compuestos forman nuevas sustancias inorgánicas de varios puntos de fusión y diferentes propiedades frente a la corrosión y la erosión, lo que reduce significativamente la vida de los álabes de la turbina. Los elementos más corrosivos son el sodio y el vanadio.

3.5. TEMPERATURA DE AUTO-IGNICIÓN

La temperatura de auto-ignición de una sustancia es aquella temperatura a la que dicha sustancia se enciende espontáneamente bajo unas ciertas condiciones controladas.

3.6. NÚMERO DE BROMO

El número de bromo es una indicación de los componentes reactivos de bromo en el combustible. Los valores representan el bromo que reacciona con los enlaces olefínicos, los componentes orgánicos que contienen sulfuro, nitrógeno u oxígeno, y ciertos aromáticos polinucleares. La definición del número de bromo es el número de gramos de bromo que reaccionan con cien gramos de combustible.

3.7. VALOR CALORÍFICO (CALOR DE COMBUSTIÓN)

El valor calorífico bruto de un combustible para un volumen dado es la cantidad de calor liberada por unidad de masa del combustible quemado con oxígeno en una bomba bajo condiciones estándar de tal manera que, tras la combustión, la composición de la mezcla de gases contiene oxígeno, dióxido de carbono, dióxido de azufre y nitrógeno en equilibrio con el agua líquida o ácido líquido en la bomba, además de cenizas sólidas.

3.8. RATIO CARBONO-HIDRÓGENO C/H

La importancia del ratio C/H reside en su efecto sobre la formación de carbono y la radiación de la llama. Generalmente, este ratio se determina mediante análisis químico, pero, la siguiente ecuación nos permite determinar este valor analíticamente.

$$C/H = \frac{28}{[(AG/100) - 0,09 T_{50} + 70]^{1/3}}$$

3.9. PUNTO DE TURBIDEZ Y PUNTO DE FLUIDEZ

El punto de turbidez es una indicación de las características del flujo de los combustibles destilados. Debido a que los hidrocarburos son mezclas complejas, este tipo de combustibles no tienen un punto de congelación específico. Los componentes más pesados son los primeros que se congelan y el punto de turbidez se define como el punto en el cual ocurren distintas turbiedades en el fondo de la probeta de ensayo. Existe una cierta posibilidad de que a la temperatura del punto de turbidez se bloquee el sistema de filtros del combustible.

En el punto de fluidez el combustible deja de fluir (bajo unas condiciones específicas) y, para una operación segura, la mínima temperatura del combustible ha de mantenerse entre 5 y 8 K por encima de la temperatura determinada del punto de fluidez. En algunos casos los

combustibles pueden usarse a temperaturas por debajo de su punto de fluidez, siempre y cuando el combustible esté sometido a fuerzas de cortadura considerables y en ningún punto del sistema la alimentación sea realizada por gravedad.

Tanto el punto de turbidez como el punto de fluidez pueden ser alterados por la adición de aditivos, motivo por el cual no se pueden realizar correlaciones simples.

3.10. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD CORROSIVA MEDIANTE LÁMINA DE COBRE

Los combustibles son utilizados comúnmente en sistemas que contienen cobre, latón, aleaciones de plata, etc. La presencia de pequeñas cantidades de azufre puede corroer estos metales. Para evaluar la probabilidad del ataque corrosivo, se sumerge una lámina de cobre pulido en el combustible a una temperatura controlada durante un tiempo determinado. La coloración resultante en la lámina se compara con una lámina estándar para evaluar la capacidad corrosiva del combustible.

3.11. PROPIEDADES PSEUDO-CRÍTICAS

Debido a que los combustibles son mezclas complejas, no existe una temperatura crítica bien definida (o presión o volumen), pero los pseudo-valores pueden ser calculados con suficiente exactitud para la mayoría de los propósitos de ingeniería. La temperatura crítica es significativa dado que, si se supera, el combustible ya no podrá mantenerse en forma líquida, independientemente de la presión.

Para los combustibles destilados, la siguiente ecuación puede usarse con una exactitud de ± 15 K:

$$T_c = 1,045 \times 10^{-3} T_{50} \rho_{288} + 259$$

3.12. DENSIDAD

La densidad de una sustancia es la masa contenida por unidad de volumen. Aunque la densidad relativa carece de significado físico, se cita frecuentemente la densidad relativa (o gravedad específica, que tiene el mismo valor) como la densidad (normalmente a 15°C o a $60^\circ\text{F} = 15,6^\circ\text{C}$) dividida por la densidad del agua a la misma temperatura ($999,3 \text{ kg/m}^3$).

La densidad de los combustibles disminuye con la temperatura, y para pequeños rangos de temperatura:

$$\rho_T = \rho_{288} [1 + C(288 - T)]$$

donde

$$\rho_T = \rho \text{ a } T \text{ K}$$

$$\rho_{288} = \rho \text{ a } 288 \text{ K}$$

T = temperatura (K)

C = coeficiente medio de expansión (la siguiente tabla muestra algunos valores)

C	1,251	1,066	0,932	0,819	0,733	0,684	0,653
ρ_{288}	700	750	800	850	900	950	1000

Por sí misma, la densidad no es muy significativa normalmente, pero sí que lo es en conjunción con otras propiedades (como por ejemplo el punto de anilina) al proporcionar un parámetro de correlación que permite predecir otras propiedades.

Para este trabajo determinaremos en el laboratorio, utilizando un densímetro, las distintas densidades de los líquidos combustibles en estudio.

3.13. DESTILACIÓN

La destilación es un proceso mediante el cual el combustible es calentado y separado en diferentes fracciones en función de sus distintos puntos de ebullición. El grado de separación depende del diseño de los aparatos utilizados. En el caso de un sistema matraz-condensador simple, el equilibrio entre el vapor en ebullición y el líquido no se consigue totalmente, tan solo se alcanza una separación parcial (por ejemplo, la destilación ASTM). Si se interpone una columna de fraccionamiento entre el matraz y el condensador, y si la columna funciona perfectamente en todos los puntos, el vapor estará en equilibrio con el líquido adyacente en ebullición, y las fracciones que vayan entrando en el condensador serán sustancias con rango de ebullición muy pequeño, es decir, serán sustancias “puras”. En este segundo caso la separación sí que será completa y se denomina destilación al punto de ebullición verdadero.

Las diferentes proporciones de los combustibles que hierven a distintas temperaturas definen muchas de las características de los mismos. Así, la fracción del punto bajo de ebullición ayudará a definir las características de inicio, las fracciones del punto medio de ebullición definirán las propiedades generales de la combustión, y la fracción del punto final de ebullición tendrá importancia para los contaminantes de escape (carburos y/o hidrocarburos). Existe una relación entre la volatilidad y otras propiedades de los combustibles y el comportamiento de la combustión.

3.14. RIESGOS DE INCENDIO

3.14.1. Por carga electrostática

Un combustible acumula una carga eléctrica durante su movimiento en el proceso de carga del combustible (por ejemplo, en el interior de la tubería o el filtro). Si la carga es liberada en forma de chispa, el peligro de incendio es obvio. La mayoría de los combustibles tienen conductividades eléctricas del orden de 1-10 pS/m, y para asegurar la seguridad ante una descarga estática, se usan varios aditivos anti-estáticos (0,5 a 1,0 ppm) para incrementar la conductividad hasta los 200-300 pS/m.

3.14.2. Por colisión

Los incendios en aeronaves producidos por colisiones han sido objeto de investigaciones relacionadas con el uso de los combustibles emulsionados y gelificados. Se llevan a cabo ensayos de bombeo y de motor para demostrar la viabilidad de los sistemas. Los combustibles gelificados contienen un porcentaje de agentes gelificadores; las emulsiones contienen aproximadamente un 1,5% de agua, y sobre 1,5% de glicol o formamida y un emulsionante. Los experimentos han demostrado que ambos sistemas reducen los riesgos de incendio.

3.15. PUNTO DE INFLAMABILIDAD Y PUNTO DE IGNICIÓN

El punto de inflamabilidad es aquella temperatura a la que la mezcla del vapor sobre el combustible líquido y el aire se encenderá con una llama transitoria bajo unas condiciones estándar en un recipiente abierto o cerrado. El punto de ignición es similar al punto de inflamabilidad con la diferencia de que la llama es mantenida en el tiempo.

El punto de inflamabilidad de los combustibles representa el riesgo de explosión por incendio asociado con su uso. Los combustibles con un punto de inflamabilidad por debajo de la temperatura ambiente requieren una ventilación controlada para minimizar el riesgo de incendio. Un punto de inflamabilidad bajo indica la presencia de componentes volátiles, requiriendo un almacenamiento cuidadoso para prevenir la pérdida de esos componentes por evaporación.

3.16. SEDIMENTOS

La formación de sedimentos está relacionada normalmente con la deposición de productos de alto peso molecular durante el almacenamiento a temperaturas normales. Estas deposiciones resultan de la oxidación parcial y la polimerización de los compuestos olefínicos producidos por las impurezas del combustible como por ejemplo los compuestos de azufre y de nitrógeno. La reacción es fotosensible, y algunos metales (Cu, Pb, Fe, Zn, etc.) actúan como catalizadores. Los sedimentos se determinan evaporando una cantidad conocida de combustible y pesando el residuo.

3.17. MASA MOLAR

La masa molar es uno de los parámetros más importantes de un combustible. La masa molar media exacta se obtiene experimentalmente, pero se puede estimar analíticamente con una exactitud del $\pm 5\%$ mediante la siguiente fórmula:

$$M_f = \frac{11,28}{(^{\circ}\text{API})^{1,11}} \quad \text{kg/mol}$$

3.18. CALOR ESPECÍFICO

El calor específico verdadero de los combustibles líquidos puede obtenerse mediante la fórmula de Barnett y Hibbard:

$$c_p = \frac{758 + 3,3 T}{\rho_{288}} \quad \text{kJ/kg K}$$

Para combustibles gaseosos, se puede utilizar la siguiente relación:

$$c_p = (136 + 1,17 T) (4 - \rho_{288}) \quad \text{kJ/kg K}$$

La exactitud de ambas ecuaciones es del $\pm 10\%$.

En el caso de que hubiera sido posible disponer para este trabajo de una turbina para medir las potencias obtenidas con los distintos combustibles y hubiera sido posible obtener los calores específicos en el laboratorio, este estudio hubiera sido más amplio y exacto.

En el caso de que se desee seguir con esta línea de investigación, se recomienda utilizar la fórmula de Barnett y Hibbard para obtener analíticamente los calores específicos de los distintos combustibles.

3.19. AZUFRE

Los azufres se encuentran en todos los crudos de formas variadas y en concentraciones superiores al 5%. En los combustibles para aeronaves, el proceso de refinado reduce el contenido de azufre en el combustible hasta una cantidad insignificante (menor al 0,1%). Para las turbinas de gas industriales los combustibles líquidos más pesados contienen hasta el 3% de azufre, lo que provoca problemas corrosivos y medioambientales. Además, el contenido de azufre puede acelerar la formación de sedimentos y puede estar asociado con las inestabilidades térmicas.

Durante el proceso de combustión, al menos el 90% del contenido total de azufre se convierte en una mezcla de SO_2 y SO_3 . Ambos compuestos son nocivos y extremadamente corrosivos y su emisión a la atmósfera provoca pérdidas económicas anuales de millones de euros, especialmente cuando vuelven a la corteza terrestre en forma de lluvia ácida.

3.20. TENSIÓN SUPERFICIAL

La tensión superficial adquiere gran importancia en el proceso de pulverización o atomización. Para un número limitado de combustibles se puede utilizar la siguiente correlación con la temperatura en Kelvin:

$$\sigma = 40,5 - 0,302 \text{ } ^\circ\text{API} - 0,0792 (T - 290) \quad \text{dina/cm} (= 10^{-3} \text{ N/m})$$

La tensión superficial se relaciona con la temperatura crítica mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma \left[\frac{M_f}{\rho_l} \right]^{2/3} = k (T_c - T - 6)$$

donde:

σ = tensión superficial, N/m

ρ_l = densidad del líquido, kg/m^3

T = temperatura actual, K

k = constante (para muchos líquidos $k = 2,21 \times 10^{-7}$)

M_f = masa molar del combustible, kg/mol

T_c = temperatura crítica, K

Otra ecuación, generalmente más precisa que la anterior, es la siguiente:

$$\sigma = C (\rho_l - \rho_v)^4$$

C es una constante para todos los líquidos. Los efectos de la temperatura se pueden evaluar siempre que las variaciones de ρ_l y ρ_v con la temperatura sean desconocidas. Así, en la ecuación anterior se asume que ρ_l y ρ_v son valores a la misma temperatura tanto para el líquido como para el vapor. Esta ecuación puede relacionarse con el volumen molecular del combustible incluyendo la masa molar del combustible a ambos lados de la ecuación y reagrupando de tal manera que queda la siguiente expresión:

$$[P] = \frac{M_f \sigma^{1/4}}{\rho_l - \rho_v} = M_f C^{1/4}$$

La cantidad [P] se denomina “Parachor” y es una medida del volumen molecular a temperaturas a las que diferentes líquidos tienen la misma tensión superficial. El Parachor es una propiedad aditiva, es decir, que el valor de una molécula dada puede calcularse como la suma de una serie de constantes atómicas y estructurales.

La siguiente tabla muestra varias constantes Parachor:

PARACHOR								
elemento	cgs	SI	enlace	cgs	SI	nº miembros en el anillo	cgs	SI
H	17,1	$3,04 \times 10^{-6}$	triple	46,6	$8,29 \times 10^{-6}$	3	17,0	$3,02 \times 10^{-6}$
C	4,8	$0,85 \times 10^{-6}$	doble	23,2	$4,13 \times 10^{-6}$	4	11,6	$2,06 \times 10^{-6}$
N	12,5	$2,22 \times 10^{-6}$	simple	0,0	0	5	8,5	$1,51 \times 10^{-6}$
O	20,0	$3,56 \times 10^{-6}$	-	-	-	6	6,1	$1,08 \times 10^{-6}$

Es posible predecir la tensión superficial de cualquier hidrocarburo. Por ejemplo, si tomamos el benceno a 25°C como ejemplo:

$$\rho_l = 874 \quad \rho_v = 3,80 \quad M_f = 0,078$$

$$\begin{aligned} [P] &= 6 \times C + 6 \times H + 1 \text{ (anillo de 6 miembros)} + 3 \text{ (enlaces dobles)} = \\ &= (6 \times 0,85 + 6 \times 3,04 + 1,08 + 3 \times 4,13) \times 10^{-6} = \\ &= 36,8 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Utilizando la ecuación de Parachor:

$$\sigma^{1/4} = 36,8 \times 10^{-6} \left(\frac{874 - 3,80}{0,078} \right) = 411 \times 10^{-3}$$

$$\sigma = 28,4 \times 10^{-3} \text{ N/m} \quad (\text{valor experimental } \sigma = 28,2 \times 10^{-3} \text{ N/m})$$

Estas predicciones son más complicadas de realizar con los combustibles comerciales, pero puede emplearse el valor de Parachor para comprobar el contenido parafínico del combustible.

Este trabajo hubiera sido más amplio y exacto si se hubiera dispuesto de los medios para determinar experimentalmente los valores de tensión superficial de los distintos líquidos combustibles, si bien es verdad que, según los estudios realizados por Lefebvre [9], todos los combustibles de turbinas de gas tienen un valor aproximado de tensión superficial.

3.21. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La conductividad térmica de los combustibles puede estimarse con la siguiente expresión, con la temperatura en Kelvin:

$$\lambda = \frac{7}{\rho_{288}} (0,132 - 6,33 \times 10^{-4} T) \quad \text{W/Mk}$$

3.22. ESTABILIDAD TÉRMICA

Los combustibles que empiezan a degradarse a temperaturas ligeramente elevadas (en torno a 420 – 480 K) depositando sedimentos, sufren de inestabilidad térmica. Esos sedimentos pueden producirse en los filtros o pueden llegar incluso a obstruir el pulverizador. Además, este tipo de combustibles son corrosivos para metales como el cobre y la plata.

No se ha definido experimentalmente ninguna expresión fidedigna para determinar la estabilidad térmica, los valores que se usan son cualitativos y resultan de comparar unos combustibles con otros.

Todavía se están llevando a cabo estudios sobre la inestabilidad térmica, pero lo que está claro es que ésta depende de la cantidad presente de los compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno. También se conoce que la estabilidad térmica de un combustible empeora con el descenso del contenido en hidrógeno, a no ser que se someta al carburante a un proceso especial de refinado.

3.23. PRESIÓN DE VAPOR

El cálculo de la presión de vapor verdadera de los combustibles es complicado debido a la presencia de aire disuelto. Además, los aditivos pueden afectar considerablemente al valor de la presión de vapor; por ello, si el combustible lleva aditivos, este parámetro ha de ser determinado experimentalmente.

Si el calor latente de evaporación es conocido, se puede estimar la variación con la temperatura mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron para pequeñas variaciones de temperatura:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

donde

R = constante del gas

L = calor latente

Los diagramas de Cox reflejan la variación de la presión de vapor con la temperatura. Están elaborados tomando el agua como referencia y vienen representadas por rectas las presiones de vapor de diversas sustancias. El hecho de que puedan representarse por rectas dentro de intervalos amplios de temperatura facilita la extrapolación e interpolación de datos de presión de vapor. Cox encontró además que la ecuación de Clausius-Clapeyron podía modificarse hasta obtener la siguiente expresión:

$$\ln p_1 = \frac{L_1}{L_2} \ln p_2 + C$$

donde:

p = presión de vapor

L = calor latente

C = constante

Los sufijos 1 y 2 se refieren a dos combustibles a la misma temperatura. Así, la presión de vapor de un combustible desconocido puede expresarse en función de un combustible de referencia siempre y cuando el cociente L_1/L_2 sea conocido. El cociente se mantiene aproximadamente constante para temperaturas alejadas del punto crítico.

3.24. VISCOSIDAD

La viscosidad de un líquido es una medida de su resistencia a fluir y representa la fuerza de fricción entre las capas adyacentes del líquido. Es extremadamente importante para los combustibles, ya que refleja la “bombeabilidad” del combustible. La viscosidad varía considerablemente con la temperatura y los combustibles que operan a bajas temperaturas, como los de aviación, requieren una baja viscosidad. Este tipo de combustibles pueden resultar difíciles de bombear debido a una pérdida de lubricidad. La viscosidad es otro parámetro que juega un rol importante en el grado de pulverización de un combustible. Altas viscosidades proporcionan un gran tamaño de gota.

La viscosidad dinámica (o absoluta) μ se mide en N s m^{-2} ($1 \text{ N s m}^{-2} = 1 \text{ Pa s} = 10 \text{ poise} = 242 \text{ lbm}/(\text{ft h})$). Para la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, el uso de la llamada viscosidad cinemática ν es más conveniente: $\nu = \mu/\rho$, medida en $\text{m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St} = 10,76 \text{ ft}^2/\text{s}$.

En este Trabajo Fin de Máster nos centraremos en la viscosidad como propiedad clave para obtener las conclusiones de los estudios realizados. Obtendremos su valor experimentalmente con un viscosímetro en el laboratorio y veremos la importancia de esta propiedad en el proceso de pulverización y en el tamaño medio de gota resultante.

3.25. CONTENIDO EN AGUA

Todos los combustibles son capaces de disolver una pequeña cantidad de agua. Esto sucede normalmente durante el almacenamiento y no representa un problema en ese momento. Sin embargo, durante el vuelo, las bajas temperaturas pueden provocar que el agua se congele y bloquee los filtros, tuberías, etc. Para minimizar este efecto, para el almacenamiento del combustible se debe utilizar un recipiente con la mayor superficie posible en comparación con su profundidad, y debería haber al menos el 10% del volumen libre sobre la superficie del líquido. También se pueden utilizar aditivos anticongelantes, pero este tipo de compuestos químicos se deben usar inmediatamente antes de la carga del combustible o bien incluso dentro del depósito de combustible, ya que normalmente son solubles en agua.

4. COMBUSTIÓN DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

4.1. EFECTOS SOBRE LA PULVERIZACIÓN DE LAS PEQUEÑAS GOTAS Y SOBRE LA EVAPORIZACIÓN

4.1.1. EFECTOS SOBRE LA PULVERIZACIÓN

Para las cámaras de combustión que emplean combustible líquido, el tiempo total para que se complete el quemado τ_c viene dado por la siguiente ecuación:

$$\tau_c = \tau_e + f(\tau_d) + f(\tau_k)$$

donde:

- τ_e es el tiempo de evaporización de las pequeñas gotas
- τ_d es el tiempo requerido para que el combustible vapor se difunda hasta formar una mezcla de combustible
- τ_k es el tiempo de reacción

Hay que tener en cuenta que la anterior ecuación no es una simple función aditiva, ya que tanto τ_d como τ_k empiezan casi al mismo tiempo que se evapora la primera fracción de combustible.

La mayoría de las turbinas de gas emplean combustibles líquidos, independientemente del pulverizador utilizado. La calidad del tamaño de la gota viene definida normalmente por el diámetro medio de Sauter (SMD), que es el tamaño de la gota que tiene la misma relación volumen/superficie que el pulverizado total.

4.1.2. EFECTOS SOBRE LA EVAPORIZACIÓN

En general se acepta que el efecto de la presión sobre la evaporización de la gota en la combustión es pequeño. En los cálculos se ha de tener en cuenta una corrección debido al cambio en la temperatura de la superficie y el contenido calórico total de la gota.

Dentro de la cámara de combustión, el número de Reynolds de la gota (cuyo valor indica si el movimiento del fluido sigue un modelo laminar o turbulento) puede variar entre cero y aproximadamente 25. El período de permanencia típico en la zona primaria es de unos 5 ms, y la temperatura probable del gas de evaporización será del orden de 2330 K, debido a que la temperatura de la llama estequiométrica existirá en algún lugar dentro de la llama de difusión adyacente a la gota.

Experimentalmente se ha concluido que la tasa de evaporización se ve afectada levemente por la distribución del tamaño de la gota, pero fuertemente afectada por el tamaño medio de la gota. Además, existe una correlación entre la longitud de la cámara de combustión y las características de la evaporización:

- La longitud es directamente proporcional al radio inicial de la gota
- Aumentando la velocidad de la inyección aumenta la longitud de la cámara
- Precalentando el combustible se acorta el tiempo de evaporización

El tiempo de quemado de los combustibles residuales es difícil de determinar para temperaturas mayores de 625 K debido a la pirólisis. Empíricamente se ha determinado lo siguiente:

- Para cuando el 80% de la materia volátil se ha eliminado, las partículas remanentes serán prácticamente sólidas en forma de una esferoide negra con el 60% del diámetro de la gota original
- Incluso pasado el punto anterior, seguirá produciéndose la evaporización, y para cuando el proceso de evaporización haya finalizado, la partícula sólida remanente tendrá el 50% del diámetro original y el 10% del peso original
- Seguirá produciéndose la combustión como una reacción de fase sólida en los poros y en la superficie del coque

4.1.3. CONCEPTOS GENERALES

Se ha demostrado que el tamaño medio de gota (SMD) depende principalmente de la viscosidad, y que el punto de ebullición del combustible también puede tener un efecto importante. Esto es especialmente significativo en los pulverizadores de presión, pulverizadores de rociado por ventilador, pulverizadores asistidos por aire, pulverizadores neumáticos y pseudo-carburadores. Existen evidencias de que los pulverizadores de corriente de aire no son sensibles a los cambios de viscosidad y de que las fórmulas empleadas en los pulverizadores rotativos no dependen de la viscosidad.

Si los efectos de la viscosidad se pueden despreciar (por ejemplo, sustituyendo el orificio del pulverizador por un SMD constante), la relación evaporación/tiempo de quemado para combustibles destilados es mucho menos sensible al tipo de combustible. Considerando al queroseno como la unidad, la relación estaría entre 0.6 (para los combustibles con altos números de octano) y 1.2 (para los combustibles diésel) aproximadamente.

El uso de combustibles residuales aumenta considerablemente el tiempo de la combustión y, para el mismo SMD, el uso de un combustible pesado puede requerir un tiempo entre 3 y 5 veces mayor que una gota de queroseno. Si no se toman medidas para compensar los cambios de viscosidad, el tiempo total de combustión de los combustibles pesados puede ser de 10 a 20 veces mayor que el del queroseno.

Finalmente, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- La propiedad del combustible cuyos cambios afectan más al SMD es la viscosidad en la mayoría de los casos
- Los pulverizadores rotativos parecen ofrecer la posibilidad de reducir los efectos de las propiedades del combustible sobre las variaciones en el SMD. Sin embargo, los resultados actuales muestran una dependencia de la viscosidad en ciertas condiciones, por lo que este punto ha de ser tenido en cuenta con cautela
- En caso de que se utilizara un pulverizador que no tuviera ningún efecto sobre el SMD, el cambio en los tiempos de combustión de los combustibles alternativos, probablemente de aeronaves, no debería ser significativo (como mucho un 20% superior al del queroseno)

4.2. EFECTOS SOBRE LA IGNICIÓN Y LA EXTINCIÓN DE LA LLAMA

El encendido en una cámara de combustión de una turbina de gas es un proceso muy complejo. Los estudios de este proceso son difíciles de llevar a cabo debido a la naturaleza transitoria del fenómeno y a que la presencia de una sonda en el interior de la cámara puede cambiar considerablemente las características de la ignición. Las propiedades de mayor importancia a la hora de controlar la ignición son:

- Energía aplicada (chispa)
- Relación aire/combustible local y total
- Flujo de aire
- Calidad del pulverizador de combustible
- Índice de evaporación de combustible
- Geometría local
- Temperatura del aire y del combustible
- Presión

Ni que decir tiene que las propiedades del combustible pueden tener gran importancia sobre la actuación de la ignición.

Otro fenómeno difícil de describir cuantitativamente es el apagado, pero para un sistema de encendido por combustible líquido, los límites de estabilidad están relacionados principalmente con:

- Temperatura a la entrada
- Presión
- Velocidad
- Tamaño de la gota
- Volatilidad del combustible

Los cambios en los dos últimos parámetros son los que tienen la mayor influencia en la estabilidad de la combustión.

Los dos siguientes puntos son de aplicación tanto en los vapores de los combustibles líquidos como en los combustibles gaseosos.

4.2.1 IGNICIÓN EN GASES PREMEZCLADOS ESTÁTICOS

La energía que requiere la ignición de una mezcla estática es pequeña. En condiciones ambientales, el valor mínimo de esa energía es normalmente una fracción de un miliJulio que depende del combustible y de la relación de equivalencia. Para hidrocarburos ligeros, el valor mínimo se aproxima al de las condiciones estequiométricas, pero según va aumentando el peso molecular del combustible, la energía mínima se encuentra en mezclas progresivamente más ricas.

El tipo de combustible, en función de su estructura molecular, tiene una gran influencia sobre la energía de ignición, así:

- La energía de ignición de los hidrocarburos disminuye en el siguiente orden: alcanos > alquenos > alquinos
- El aumento de la longitud de la cadena y de sus ramificaciones aumentan la energía de ignición

- Las alteraciones estructurales resultan menos efectivas con el aumento de la longitud de la cadena
- Los grupos sustituyentes negativos (aniones) aumentan la energía de ignición en el siguiente orden: mercaptano > alcohol > cloruro > aminas, siendo los dos últimos los más efectivos
- Las aminas primarias son más efectivas que las secundarias o terciarias a la hora de aumentar la energía de ignición
- Los nitritos y los grupos nitro disminuyen la energía de ignición de los hidrocarburos normales
- Los éteres y los tío-éteres tienen energías de ignición más altas que los alcanos lineales con el mismo número de átomos de carbono
- El grupo peróxido es muy efectivo para disminuir la energía de ignición de los alcanos normales
- Los ésteres y las cetonas son muy efectivos para aumentar la energía de ignición, mientras que los aldehídos apenas tienen efecto
- Los anillos de tres miembros disminuyen la energía de ignición del alcano correspondiente, siendo los más efectivos los anillos que contienen oxígeno
- Los compuestos saturados de seis miembros tienen relativamente altas energías de ignición, mientras que los anillos de cinco miembros difieren poco de la molécula lineal
- Las estructuras aromáticas tienen poco efecto sobre la energía de ignición comparadas con los hidrocarburos lineales con el mismo número de átomos de carbono

4.2.2 IGNICIÓN EN GASES PREMEZCLADOS EN MOVIMIENTO

La velocidad tiene un efecto muy significativo sobre la energía de ignición necesaria, debido a los efectos combinados de presión y de turbulencia.

Debido a que los combustibles líquidos pueden evaporarse parcialmente antes de la ignición y a que las características de la evaporización pueden diferir en gran medida en función del tipo de combustible, parece probable que los cambios en los combustibles afecten significativamente a las necesidades de energía de ignición.

La zona de recirculación, situada dentro de la zona primaria de la cámara de combustión de una turbina de gas, controla esencialmente la estabilidad de la llama y las características de extinción. La extinción de la llama puede ocurrir por una o varias de las siguientes circunstancias:

- Fallo en la evaporización de combustible, causando una extinción débil aparente
- Una verdadera extinción débil
- Una extinción rica debido a una sobrealimentación
- Un apagado debido a una sobrecarga de la zona de recirculación

La estabilidad de la llama dependerá de los diámetros de gota iniciales y de la volatilidad del combustible para cualquier conjunto de condiciones de entrada dadas.

4.3. EFECTOS SOBRE LOS CONTAMINANTES DE ESCAPE

Los contaminantes considerados en este punto serán los siguientes: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de sulfuro (SO_x), y

hollín (humo, carbono). También se tratará la pérdida de eficiencia de la combustión que producen el CO y los HC.

Las pérdidas en la eficiencia de la combustión pueden ser debidas a muchos motivos, entre ellos:

- Fallo en la evaporización de las gotas (HC)
- Enfriamiento de las gotas debido a su impacto sobre una pared fría (HC)
- Enfriamiento de las llamas en una pared fría (HC + CO)
- Tiempo de permanencia demasiado corto (HC + CO)
- Mezcla local demasiado rica seguida de una mezcla pobre (HC + CO)
- Enfriamiento de la zona de dilución o de la zona intermedia (HC + CO)
- Quemado de CO demasiado lento (CO)

Además, las gotas disminuyen la eficiencia de la combustión si son demasiado grandes, lo que ocurre ocasionalmente con las condiciones a ralentí.

Las pruebas disponibles actualmente muestran que la eficiencia de la combustión es una función del diámetro de la gota (predominantemente la viscosidad) y la volatilidad. Para los combustibles destilados, el efecto de la volatilidad es bajo, y si se considera constante el diámetro de la gota (lo que se puede conseguir cambiando el pulverizador), los cambios en la eficiencia de la combustión pueden ser minimizados. Los combustibles residuales tienen características de eficiencia de la combustión que dependen en gran medida de la volatilidad.

4.3.1 EFECTOS SOBRE EL MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono puede aparecer en el escape, bien como un producto de la combustión incompleta o bien como un producto resultante del equilibrio congelado. Así, su aparición puede ser función del tiempo de quemado o bien puede resultar de los mecanismos de enfriamiento en las superficies frías, entre otros motivos.

Se ha demostrado en las condiciones al ralentí que las emisiones de CO están relacionadas con el SMD y con la volatilidad. En otras condiciones, el contenido en CO es tan pequeño que no se puede detectar en los análisis de las muestras obtenidas.

Debido a que el contenido en monóxido de carbono en el escape está relacionado con el tamaño de la gota, la utilización de cualquier aparato que reduzca el tamaño de la gota puede reducir el contenido de CO. Por otro lado, cualquier aparato que incremente la temperatura de la reacción y con ello la presión, o bien mejore la mezcla, normalmente disminuirá también el contenido de CO.

4.3.2 EFECTOS SOBRE LOS HIDROCARBUROS NO QUEMADOS

La presencia de hidrocarburos no quemados (HC) en el escape se debe probablemente a uno o más de los siguientes motivos:

- Mezcla pobre en la cámara de combustión
- Gotas demasiado grandes (fallo en la evaporización)
- Enfriamiento de la llama (especialmente cerca de las paredes)
- Mezcla extremadamente rica en la zona primaria

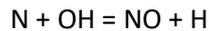
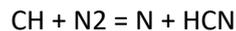
Los intentos llevados a cabo para relacionar el contenido de hidrocarburos a la salida con el tamaño de la gota y/o la volatilidad del combustible han tenido poco éxito y únicamente se han podido realizar en las condiciones a ralentí. En cierta medida, estos resultados se deben a la gran dispersión que se obtiene experimentalmente cuando la concentración de hidrocarburos es muy baja.

4.3.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Los óxidos de nitrógeno producidos por la combustión se agrupan en tres categorías: NO rápidos, NO_x térmicos, y NO_x procedentes de nitrógenos ligados al combustible (FBN).

- NO rápidos

Las medidas experimentales en los quemadores de llama plana que utilizan llamas premezcladas muestran que si los perfiles de concentración de NO_x se extrapolan a la posición de la llama frontal inicial, se obtiene una cierta concentración de NO_x. Esto se cumple especialmente en llamas de mezcla rica. Generalmente se admite que este fenómeno ocurre también en turbinas de gas. Este NO_x residual está formado casi íntegramente en NO y se denomina NO rápido. Fenimore fue el primero que postuló un mecanismo acerca del ataque de los fragmentos de hidrocarburos al nitrógeno molecular, existiendo dos posibles reacciones:



- NO_x térmicos

Los mecanismos de los NO_x térmicos están más claros que los mecanismos de los NO rápidos, pero todavía siguen quedando dudas por resolver. De los resultados empíricos se puede deducir que el factor que más contribuye a la formación de NO_x es la temperatura y por ello los cambios en la temperatura originan cambios importantes en la composición del combustible en lo que respecta a los NO_x térmicos.

Por otro lado, se sabe que una reducción en el contenido de hidrógeno del combustible produce un ligero incremento de NO_x.

- Nitrógenos ligados al combustible (FBN)

Si el combustible contiene compuestos nitrogenados, el nitrógeno que contiene puede llegar a convertirse en NO_x durante el proceso de combustión. Para las mezclas estequiométricas o más débiles, la parte convertida en óxido de nitrógeno depende básicamente del contenido total de nitrógeno del combustible. Las trazas de nitrógenos ligados al combustible se convierten en óxidos casi en su totalidad, las cantidades más grandes (sobre el 0.2%) muestran una conversión del 80 por ciento, y sobre el 1% la conversión producida es cercana al 40 por ciento. Estas cifras muestran las variaciones que se producen en función del tipo de compuesto y de las condiciones de la llama.

Normalmente se considera que la descomposición térmica de los compuestos de nitrógeno ocurre con la formación de sustancias de bajo peso molecular, como por ejemplo HCN, NH, NH₃, N_aH_b, etc. Estos compuestos se oxidan rápidamente en las zonas de la llama que son ricas en oxígeno. Este concepto nos indica una manera de prevenir la formación de NO_x a

partir de nitrógenos ligados al combustible, que es quemar el combustible en condiciones ricas de oxígeno.

El inconveniente que existe al quemar en condiciones ricas de oxígeno es que se produce un incremento en la formación de carbono, que es un compuesto contaminante igual que el NO_x . El ratio de equivalencia óptimo que reduce tanto la formación de nitrógenos ligados al combustible como la formación de carbono está asociado con las primeras apariciones de carbono en los gases.

4.3.4 ÓXIDOS DE AZUFRE

No se espera que los compuestos de azufre representen un problema en los combustibles de las aeronaves en el futuro, pero en cambio, la introducción de combustibles pesados en turbinas de gas industriales sí que puede acarrear algún problema. El contenido de azufre en los combustibles pesados puede ser del 2% o incluso mayor, y se ha determinado que al menos el 80-90 por ciento de ese contenido se convierte en SO_2 o en SO_3 durante el proceso de combustión. Parece que no existe un modo de evitar la oxidación bajo las condiciones normales de operación; es por ello que el azufre tendrá que retirarse en el proceso de refinado o bien mediante un tratamiento de los gases de escape utilizando alguna técnica de absorción.

Si el combustible tiene algún compuesto de azufre y existe una región de mezcla rica dentro de la cámara de combustión, parte del azufre puede convertirse en sulfuro de hidrógeno, lo que podría causar sulfuración, un fenómeno que echó a perder algunas de las primeras turbinas de gas y que acorta la vida de las mismas.

4.3.5 FORMACIÓN DE CARBONO Y COMBUSTIÓN

Las partículas de hollín consisten en un conjunto de radicales muy grandes con varios bencenos que contienen entre el 2-3% de hidrógeno. El punto de formación incipiente de carbono (PICF) se define como el instante en el que el hollín se detecta por primera vez. Los efectos de la presión y la velocidad sobre el PICF no están claramente definidos todavía, pero normalmente se acepta que la influencia es pequeña. Experimentalmente se ha determinado que el rango de temperaturas en el que se produce la mayor producción de hollín es entre los 1450 y los 1800 K.

Según Glassman y Yetter [7], los factores dominantes que controlan la formación de hollín en las llamas de difusión son la temperatura de la llama y la estructura molecular del combustible. Si esto es así, puede que sea posible sustituir la temperatura a la entrada y los efectos de la presión por una función de la temperatura de la llama en la zona primaria (en caso de que sea posible determinarla).

5. ESTADO DEL ARTE

5.1. CASOS REALES EN LA AVIACIÓN

Desde el año 2008, muchas compañías aéreas han realizado distintos vuelos para probar la eficacia de los biocombustibles y en la actualidad algunas de ellas están aún pendientes de realizar vuelos de ensayo. Algunos de estos vuelos ya realizados se comentan a continuación.

Entre los años 2008 y 2009, *Virgin Atlantic*, *Air New Zealand*, *Continental* y *JAL*, en colaboración con *Boeing*, *CFM* y *Pratt & Whitney*, demostraron que era viable el vuelo con estos nuevos biocombustibles.

Durante el año 2011, la compañía *United Continental* anunció un vuelo de Houston a Chicago utilizando un 60% de combustible normal y un 40% de combustible obtenido a partir de algas. En España, únicamente se ha realizado un vuelo, en octubre de 2011 por la Compañía Iberia, en la ruta Madrid-Barcelona.

En abril de 2012, la compañía australiana *QANTAS* realizó con un Airbus A330 un vuelo entre las ciudades de Sídney y Adelaida usando una mezcla de combustible con un 50% de keroseno de aviación y un 50% de aceite reutilizado.



Fotografía 5.1 – Airbus A330 de la compañía QANTAS

En mayo de 2012, la compañía canadiense *Porter* realizó con un Bombardier Q400 un vuelo entre Toronto y Ottawa usando una mezcla al 50% entre biocombustible y 50% combustible Jet A-1.



Fotografía 5.2 – Bombardier Q400 de la compañía Porter

5.2. ESTUDIOS EN ESTE CAMPO DE INVESTIGACIÓN

Tal y como establecen Lapuerta et al. [8], los combustibles oxigenados, como los alcoholes, reducen las emisiones de hollín y mejoran el proceso de combustión. Como ya se ha tratado anteriormente, la viscosidad del combustible influye en la pulverización, el tamaño de las gotas, la formación de los gases contaminantes, los depósitos producidos y la lubricidad del combustible.

Los combustibles con alta viscosidad se pulverizan en gotas de mayor tamaño que empeoran la combustión y conducen a la degradación del motor a largo plazo. Pero, por otro lado, los combustibles con baja viscosidad no suministran la lubricación necesaria para el sistema de inyección, lo que disminuye la potencia obtenida.

La adición de alcoholes (etanol o butanol) a los diésels reducen la viscosidad del combustible original, pero añadiendo además biodiésel a la mezcla se puede alcanzar la viscosidad del diésel original. La adición se realiza en un bajo porcentaje debido a que el bajo número de cetano de las mezclas con mucho contenido de alcohol hace inviable el funcionamiento de los combustibles diésel. En este TFM partiremos de los estudios realizados por Lapuerta et al. [8] y en base a ellos mezclaremos el biodiésel sintetizado en el laboratorio a partir de aceite de girasol de fritura con metanol para intentar alcanzar los valores de viscosidad de los petrocombustibles que deseamos sustituir: JP-8 y gasoil comercial.

El efecto que tiene el alcohol en la disminución de la viscosidad se puede observar en el Gráfico 5.1. En cuanto al Gráfico 5.2, se observa que el aumento del número de carbonos en la molécula del alcohol atenúa el efecto de la disminución de la viscosidad de la mezcla, debido a que la parte apolar de la molécula se vuelve más dominante.

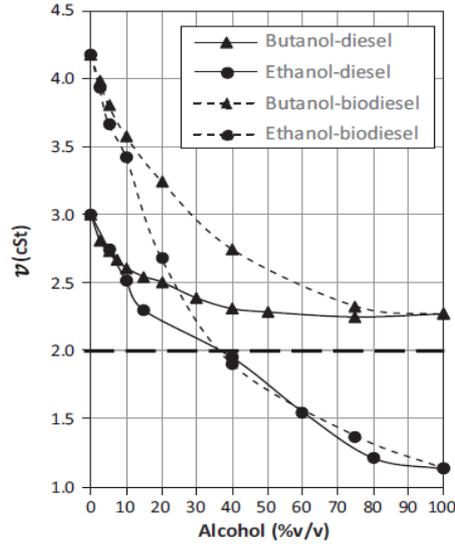


Gráfico 5.1 – Efecto de la adición de alcohol en la viscosidad [8]

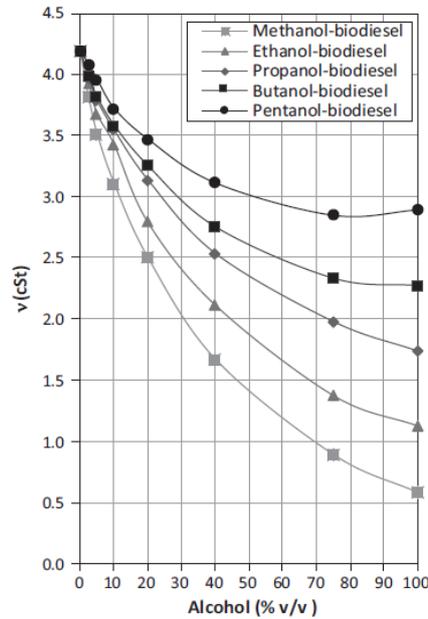


Gráfico 5.2 – Efecto del número de carbonos del alcohol [8]

Normalmente se puede asumir que la viscosidad es aditiva a la hora de calcular la viscosidad de una mezcla de combustibles. En el caso de los combustibles biodiésel, o de una mezcla diésel – biodiésel ocurren pocas interacciones moleculares entre los ésteres de metilo. Sin embargo, cuando se añade alcohol a la mezcla de diésel / biodiésel, las especies interactúan fuertemente entre ellas y la viscosidad deja de poder determinarse de forma aditiva, siendo necesario utilizar las correlaciones propuestas por Arrhenius, Kendall-Monroe, Bingham, Grunberg-Nissan y McAllister.

Praveen et al. [12], han determinado que, con el aumento de la temperatura, el tiempo de interacción entre moléculas vecinas disminuye. El resultado macroscópico es que las fuerzas intermoleculares disminuyen lo que produce la disminución de la viscosidad. Así, las moléculas de un líquido a temperatura ambiente se encuentran estrechamente unidas por esas fuerzas intermoleculares (como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals) que son responsables de la

viscosidad al impedir que las moléculas se muevan fácilmente. El aumento de la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, lo que provoca que éstas choquen entre ellas reduciendo con ello las fuerzas intermoleculares y consecuentemente reduciendo la viscosidad. Si la temperatura sigue aumentando, llega un momento en que las colisiones entre moléculas aumentan tanto que el líquido pasa al estado gaseoso. En cuanto al efecto de la presión en la viscosidad, esta última se mantiene constante al variar la presión (hasta alcanzar muy altas presiones).

Hay que tener en cuenta que la temperatura exterior de la aeronave en servicio puede estar en torno a los -45°C , y que tanto la viscosidad como la densidad se ve incrementada por la disminución de temperatura. Además, los combustibles de aviación requieren una baja viscosidad de funcionamiento para facilitar su “bombeabilidad” y aumentar la seguridad en servicio impidiendo el atasco en bombas o tuberías.

En el artículo publicado por Bukkarapu y Kundla [2], se ha demostrado cómo mejoran las características del biodiésel a partir de semillas de algodón al mezclarlo con diésel. El biodiésel sin mezclar no se puede utilizar en un motor diésel por poseer una viscosidad demasiado elevada. Además, la adición del diésel disminuye también la viscosidad cinemática y la densidad del biodiésel, mejorando con ello el proceso de pulverización. Otro parámetro que disminuye con la adición del diésel es el punto de inflamación, mejorando con ello el proceso de ignición, si bien hay que tener en cuenta que las mezclas diésel-biodiésel que contienen menos del 20% de diésel tienen un punto de inflamación superior a 93°C y no pueden utilizarse (de acuerdo a la norma ASTM D93). En este trabajo no se estudia la mezcla del biodiésel-diésel por no reducir al máximo posible la emisión de gases contaminantes a la atmósfera en el proceso de combustión al seguir utilizando el petrocombustible.

Las ventajas del biodiésel frente al diésel son su mayor punto de inflamación, una presencia de azufre despreciable y la reducción de CO (monóxido de carbono) y de HC (hidrocarburos no quemados) en las emisiones. En cuanto a los inconvenientes del biodiésel, se pueden citar su mayor viscosidad (lo que empeora la pulverización) y mayor densidad, junto con un poder calorífico menor.

El Gráfico 5.3 muestra cómo disminuye la densidad del biodiésel al mezclarlo con diésel de fuente fósil.

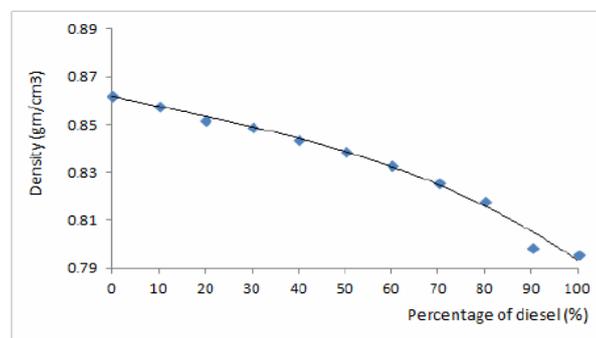


Gráfico 5.3 – Disminución de la densidad con la adición de diésel [2]

En el Gráfico 5.4 se puede observar cómo aumenta el valor de la viscosidad con el aumento de la densidad (que aumenta disminuyendo el porcentaje de petrodiesel de la mezcla).

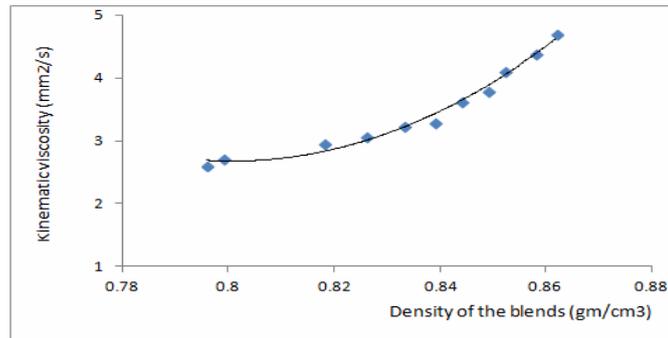


Gráfico 5.4 – Aumento de la viscosidad con el aumento de la densidad [2]

En el trabajo publicado por Mesquita et al. [10] se establece que el biodiésel es completamente miscible con el petrodiesel en cualquier proporción, lo que permite mejorar las cualidades del combustible líquido. Sin embargo, las diferencias en la naturaleza química de ambos combustibles pueden provocar diferencias en las propiedades físico-químicas de la mezcla, afectando a las actuaciones del motor y a la emisión de gases contaminantes. Por este motivo, cuando se trata con este tipo de mezclas, es importante conocer su termodinámica y sus propiedades de transporte, tales como la viscosidad o su dependencia de la composición y de la temperatura.

Dwivedi y Tripathi [4], para hallar teóricamente la viscosidad de una mezcla binaria de combustibles, emplean la **ecuación de Hind**:

$$\mu(H) = X_1^2 \mu_1 + X_2^2 \mu_2 + 2 X_1 X_2 \mu_{12}$$

donde:

$\mu(H)$ = viscosidad de la mezcla calculada por el método de Hind

X_1 y X_2 = fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente

μ_1 y μ_2 = viscosidades de los componentes 1 y 2, respectivamente

μ_{12} = constante (para distintas interacciones de pares), su valor es aproximadamente igual a la suma de las viscosidades de las especies puras que componen el sistema binario de líquidos. Su valor puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$\mu_{12} = 0.5 \mu_1 + 0.5 \mu_2$$

Otra posible ecuación que permite calcular la viscosidad de una mezcla binaria es la **ecuación de Kendall y Monroe**:

$$\mu_m = (X_1 \mu_1^{1/3} + X_2 \mu_2^{1/3})^3$$

O bien la **ecuación Kendall-Monroe modificada** según:

$$E\mu_m = X_1 X_2 (X_1 \mu_1^{1/3} + X_2 \mu_2^{1/3})^3$$

Y, por último, para calcular la desviación de la viscosidad, tenemos la siguiente expresión:

$$\Delta\mu = \mu_m - (X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2)$$

Dwivedi y Tripathi estudian los valores de la viscosidad de dos mezclas binarias (1-butanol + hexadecano y 1-butanol + escualano) a tres temperaturas dadas y a en todo el rango de composiciones. Las conclusiones son que la teoría de Kendall-Monroe da mejores resultados que la de Hind para las tres temperaturas estudiadas y que las desviaciones de la viscosidad observadas se deben a la presencia de las interacciones intermoleculares. Los valores negativos de las desviaciones de la viscosidad muestran interacciones intermoleculares débiles mientras que los valores positivos muestran interacciones intermoleculares fuertes.

Las ecuaciones de Hind y de Kendall-Monroe son perfectamente válidas para calcular analíticamente la viscosidad de nuestras mezclas binarias biodiésel-metanol, si bien es necesario conocer las fracciones molares de cada uno de los dos componentes.

En el artículo de Zöldy y Oláh [15], se demuestra que la lubricación proporcionada por los biodiésel es mejor que la de los petrodiesel, de ahí que una mezcla biodiésel-diésel sea mejor para el motor en lo que a la lubricación se refiere, pudiendo añadir a la mezcla hasta un 15% de biodiésel para no salirse de los valores estándares de la Directiva Europea 2003/30/EC, si bien es cierto que los motores necesitarían una pequeña adaptación, al ser los biodiésel más corrosivos que el combustible original.

Por otro lado, la viscosidad de los alcoholes y de los biodiésel es muy distinta a la viscosidad de los petrodiesel, siendo aproximadamente el doble la de los biodiésel y aproximadamente la mitad la de los alcoholes, de ahí que una mezcla de estos tres líquidos combustibles pueda llegar a tener el mismo valor de viscosidad que el petrodiesel original, mejorando su lubricación y obteniendo un beneficio ambiental. En este TFM trataremos de llegar al valor de la viscosidad del combustible original mezclando únicamente biodiésel y alcohol.

Dikio, et al. [3] establecen que los alcoholes son compuestos altamente polares debido a su grupo OH. La asociación apolar de los alcoholes disminuye cuando se mezclan con hidrocarburos aromáticos debido a las interacciones intermoleculares entre los dos compuestos. Los alcoholes primarios tienen tanto un grupo donante como un grupo receptor de un protón.

Las gráficas resultantes de las desviaciones de viscosidad en función de la fracción molar a varias temperaturas para las mezclas de piridina con los cuatro diferentes alcoholes realizadas en este estudio fueron tanto positivas (para el etanol y el butanol) como negativas (para el metanol y el propanol). Las desviaciones negativas sugieren la existencia de interacciones intermoleculares débiles mientras que las desviaciones positivas representan la existencia de interacciones intermoleculares fuertes, lo que demuestra que la fortaleza de las fuerzas específicas no es el factor influyente en la desviación de la viscosidad de la mezcla de líquidos y que existe una interacción de fuerzas intermoleculares que afectan a la viscosidad de la mezcla. La fuerza intermolecular que resulta de la mezcla de la piridina con los alcoholes primarios es posiblemente la fuerza por puente de hidrógeno del tipo $N \cdots H-O$ entre moléculas de distinta electronegatividad.

Zhmud, B. [14] establece que otra expresión que permite el cálculo de la viscosidad dinámica de una mezcla binaria es la **ecuación de Arrhenius**:

$$\ln \mu_{12} = X_1 \ln \mu_1 + X_2 \ln \mu_2$$

donde X_i es la fracción molar de cada uno de los componentes y μ_i es la viscosidad dinámica.

El cálculo analítico de la viscosidad mediante la ecuación de Arrhenius puede alejarse del valor obtenido experimentalmente debido a que no tiene en cuenta la energía de interacción intermolecular entre las moléculas de los dos componentes de la mezcla binaria. Por este motivo se ha incluido un tercer término a la anterior expresión para intentar aproximarse al valor experimental. Esta expresión se denomina **ecuación de Grunberg y Nissan**:

$$\ln \mu_{12} = X_1 \ln \mu_1 + X_2 \ln \mu_2 + \varepsilon X_1 X_2$$

donde ε es un parámetro de interacción empírica.

De acuerdo a las conclusiones de Zhmud, la exactitud en el cálculo de la expresión utilizada para el cálculo de la viscosidad de una mezcla de combustibles, depende en gran medida de las fuerzas de interacción intermoleculares existentes, que han de tenerse en cuenta a la hora de utilizar la expresión adecuada para cada caso.

Tal y como argumenta Bukkarapu [1], el biodiésel puro obtenido a partir de aceite de girasol es más viscoso y más denso que los petrodieseles, ofreciendo ventajas tanto en la eficiencia de la combustión como en la reducción de las emisiones. Sin embargo, el uso de los biodieseles vegetales conlleva también ciertos inconvenientes como son un aumento del consumo, una peor pulverización y peores características de rociado. Para disminuir el efecto de las desventajas, los biodieseles se mezclan con los petrodieseles para tener unas características intermedias, aumentando el punto de inflamación y el punto de ignición del biodiésel, que tienen una relación directa en la seguridad y en la portabilidad. Sin embargo, cuanto más se aumente el porcentaje de biodiésel en la mezcla, más se incrementa la viscosidad cinemática y la densidad de la misma, lo que disminuye el poder calorífico del combustible y empeora la pulverización.

6. SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

La síntesis de biodiésel se realizará mediante el proceso químico de transesterificación, que emplea como materiales de partida aceites vegetales o las grasas animales. Este proceso consiste en intercambiar el grupo alcoxi de un alcohol ligero (RO-) según la fórmula mostrada en la Imagen 6.1. Estas reacciones son frecuentemente catalizadas mediante la adición de un ácido o una base y calor.

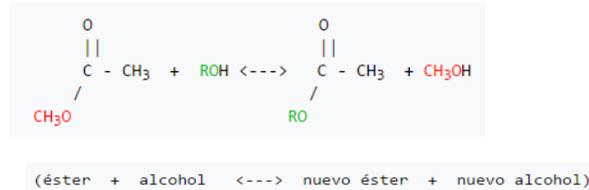


Imagen 6.1 – Reacción de transesterificación

Para este TFM se ha utilizado metanol (CH₃OH) como alcohol reactivo y sosa cáustica (NaOH) como base catalizadora. Los ésteres de partida son los triglicéridos que componen diferentes tipos de aceite vegetal. Tal y como se observa en la reacción de la Imagen 6.2, los productos obtenidos son propanotriol (glicerina o glicerol), que puede ser aprovechada por la industria cosmética entre otras aplicaciones, y ésteres de metilo.

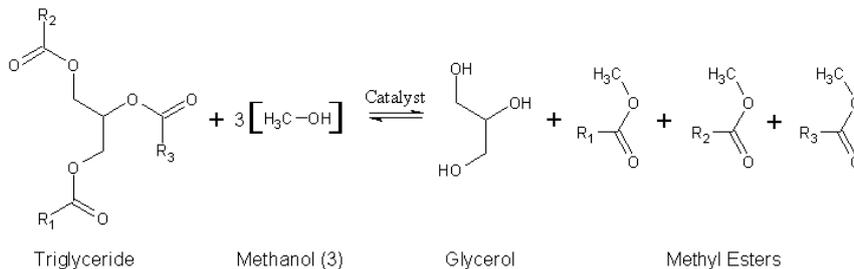


Imagen 6.2 – Reacción que muestra los ésteres de metilo como productos

El proceso de síntesis se realizará en dos fases con dos tipos de aceite. El primero de ellos será aceite de girasol sin utilizar comprado en el supermercado y el segundo tipo de aceite será aceite de fritura usado y donado por la Base Aérea de Gando del Ejército del Aire.

6.1. SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A PEQUEÑA ESCALA

6.1.1. Biodiésel a partir de aceite de girasol sin usar

Para comenzar el proceso de síntesis de biodiésel en el laboratorio, se comienza calentando el agua en el baño termostático (ver Fotografía 6.1) hasta los 50 °C (por debajo del punto de ebullición del metanol, 64.7 °C). Se conecta el agua del baño termostático en circuito cerrado con el microrreactor (ver Fotografía 6.2), de manera que se produce un intercambio de calor entre el aceite frío dentro de la pared interior del microrreactor y el agua caliente circulando entre las dos paredes del microrreactor. Además, para homogeneizar la distribución del calor en todo el líquido de aceite y facilitar la posterior reacción de transesterificación, se activa el agitador que gira en el eje longitudinal del microrreactor. La cantidad de aceite introducida en el microrreactor es de 50 ml medidos previamente en una probeta. Como se

puede observar también en la Fotografía 6.2 (arriba a la derecha del microrreactor), utilizamos gel de sílice para evitar la entrada de humedad en el interior.



Fotografía 6.1 – Baño termostático

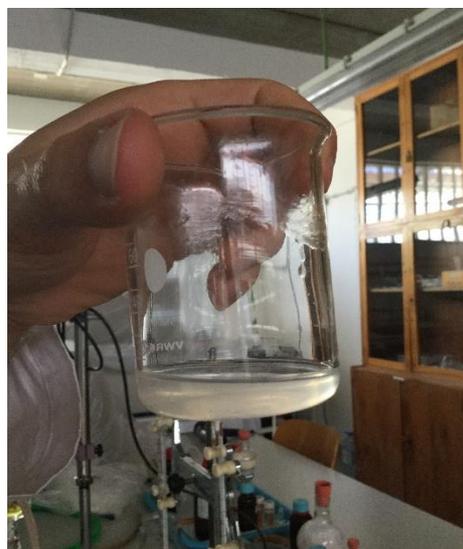


Fotografía 6.2 - Microrreactor

Tras introducir el aceite en el interior del microrreactor, dejamos que se vaya calentando y mientras tanto molemos 0.30 g de sosa cáustica (NaOH) en forma de lentejas en un mortero (ver Fotografía 6.3). Diluimos posteriormente la sosa en el metanol completamente, es decir, hasta que se dejan de apreciar los sólidos en el líquido (ver Fotografía 6.4) para evitar que se produzca el proceso de saponificación.



Fotografía 6.3 – Lentejas de sosa cáustica



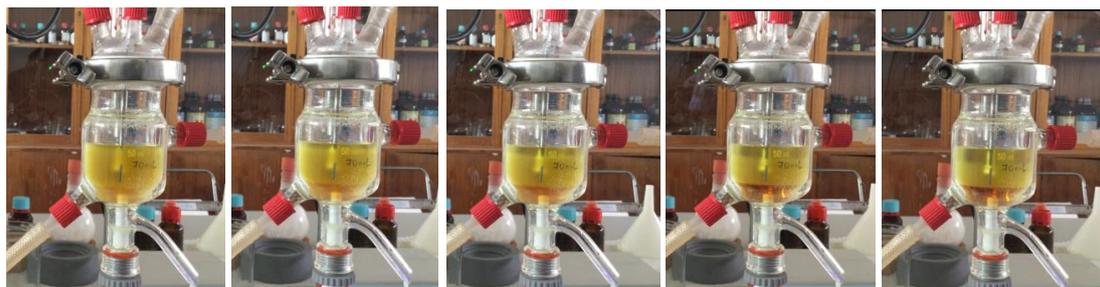
Fotografía 6.4 – Mezcla de sosa con metanol

El tercer paso es la adición de la mezcla sosa-metanol al interior del microrreactor para que se mezcle a su vez con el aceite caliente a aproximadamente 50 °C (ver Fotografía 6.5). Se puede comprobar visualmente que la mezcla cambia casi instantáneamente de color (comparar la tonalidad del aceite en las Fotografías 6.2 y 6.5). Se espera ahora durante media hora para dejar que se complete la reacción y posteriormente paramos el agitador para dejar decantar la

glicerina obtenida como producto (ver Fotografías 6.6 – 6.10). Es muy ilustrativo observar la evolución del proceso de decantación en estas fotografías.



Fotografía 6.5 – Mezcla de sosa-metanol y aceite de girasol



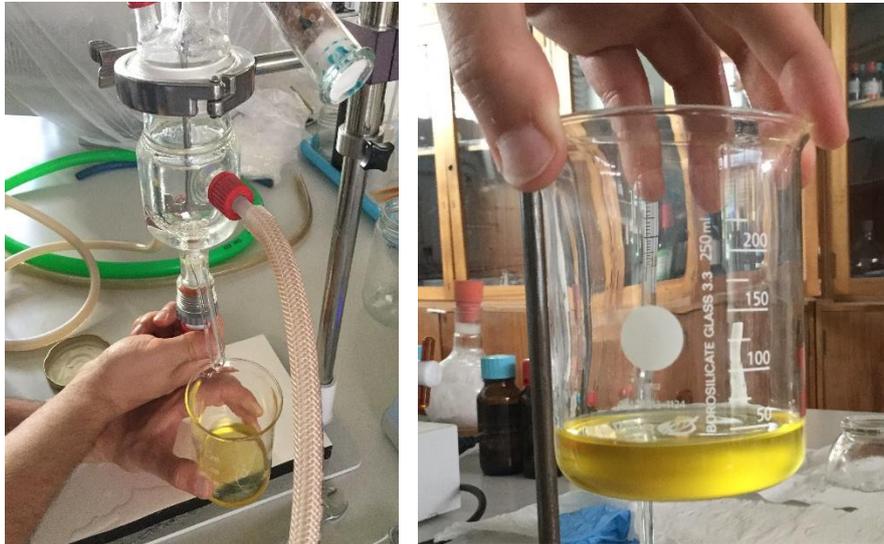
Fotografías 6.6 – 6.10 – Evolución de la decantación de la glicerina en el biodiésel "sucio"

Una vez decantada toda la glicerina, ésta se saca del microreactor, ya que es un producto no deseado en el proceso de obtención de biodiésel (ver Fotografías 6.11 y 6.12). En la reacción teórica, se obtiene la misma cantidad en volumen de glicerina que el volumen de metanol utilizado (12 ml en este caso).



Fotografías 6.11 – 6.12 – Glicerina retirada del microreactor

Se continúa con el proceso de lavado del biodiésel “sucio” a pequeña escala. Para ello, se extrae del microrreactor el biodiésel obtenido tras la reacción de transesterificación (ver Fotografías 6.13 y 6.14). Se puede observar que la cantidad de biodiésel obtenida es de casi 50 ml, indicando que el rendimiento de la reacción producida es de casi el 100% (recordemos que se usaron 50 ml de aceite de girasol como reactivo). En la Fotografía 6.14 se observa claramente la tonalidad turbia del biodiésel “sucio”.



Fotografías 6.13 – 6.14 – Biodiésel “sucio” obtenido tras la reacción

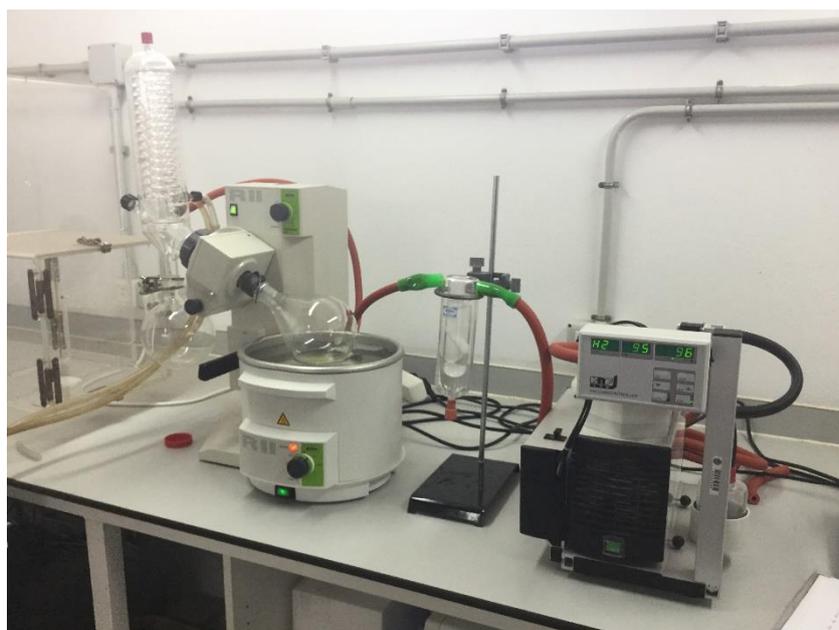
Posteriormente, es necesario lavar el biodiésel obtenido. Para ello, introducimos el biodiésel “sucio” en un embudo de decantación previamente lavado con agua destilada. Una vez que el biodiésel está en el interior del embudo, añadimos al biodiésel vinagre de limpieza con agua destilada (ácido acético diluido), agitamos bien la mezcla de líquidos y la dejamos emulsionar. Tras la emulsión de la mezcla, el biodiésel “limpio” se queda en la zona superior del embudo y la fase acuosa (con mayor densidad) se queda en la zona inferior (ver Fotografías 6.15 – 6.17).



Fotografías 6.15 - 6.17 – Mezcla de biodiésel y fase acuosa antes de agitar (izq.), después de agitar (centro) y tras la emulsión (dcha.)

Tras dejar decantar la mezcla durante 24 horas (ver resultado en la Fotografía 6.17), abrimos la válvula de la parte inferior del embudo y sacamos a una probeta la fase acuosa (mezcla de agua destilada, ácidos grasos libres sin reaccionar, sosa cáustica, metanol y glicerina). En el caso de que no se utilice vinagre de limpieza y se utilice únicamente agua destilada para efectuar el lavado, es necesario realizar varios lavados e ir realizando valoraciones ácido-base de la fase acuosa con fenolftaleína tras cada lavado. La fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) es un indicador de pH que permanece incoloro en disoluciones ácidas y se vuelve rosado en disoluciones básicas con un punto de viraje entre $pH=8.2$ (incoloro) y $pH=10$ (magenta o rosado). Así, al sacar la fase acuosa e introducirla en una probeta con fenolftaleína, podemos asegurar que la mezcla es básica si se vuelve de color rosado, indicando la necesidad de seguir lavando el biodiésel hasta que la fase acuosa deje de salir básica, es decir, hasta que la fenolftaleína no cambie de color. Cuando esto suceda, podremos asegurar que el biodiésel ha dejado de ser ácido y se podrá continuar con el proceso.

El último paso del proceso consiste en llevar el biodiésel “limpio” al rotavapor (ver Fotografía 6.18) para succionarle con una bomba de vacío todo el agua que se encuentre presente y obtener finalmente el biodiésel “limpio” y “seco” listo para quemar.



Fotografía 6.18 – Conjunto rotavapor – bomba de vacío

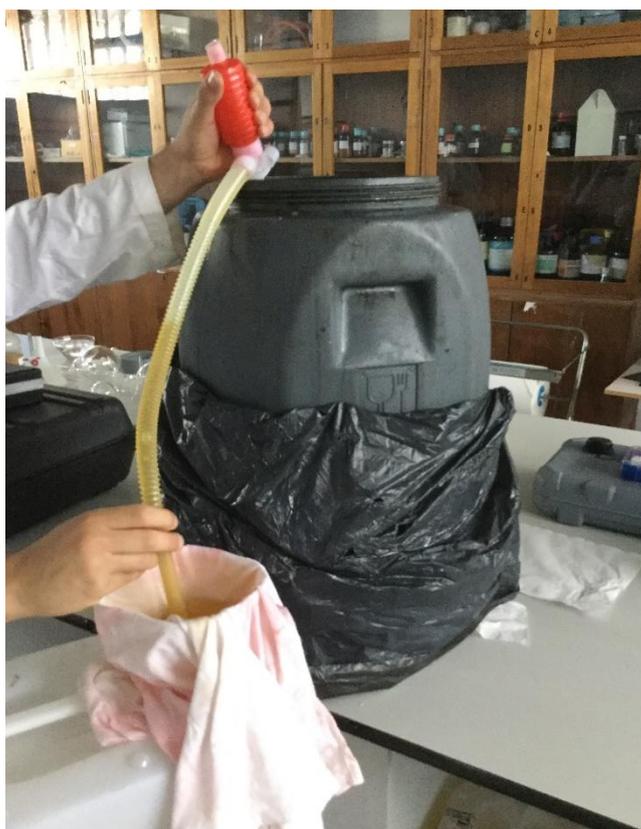
Se disminuye la presión 100 mbar en la bomba de vacío para succionar las gotas de agua presentes en el biodiésel “limpio” que hemos introducido en el interior de un balón, el cual gira en el interior de un baño caliente. Este proceso de secado se puede observar visualmente por la aparición de burbujas en el biodiésel. El agua succionada en forma de vapor de agua entra en el serpentín y posteriormente condensa en otro balón. Se puede apreciar visualmente la evolución del proceso de secado del biodiésel al volverse cada vez más claro y brillante (ver Fotografía 6.19). Este proceso tiene una duración aproximada de 20 minutos.



Fotografía 6.19 – Biodiésel listo para su utilización

6.1.2. Biodiésel a partir de aceite de girasol de fritura

Para sintetizar biodiésel a partir de aceite usado de fritura a pequeña escala, repetimos exactamente el proceso explicado anteriormente para aceite de oliva sin utilizar. Únicamente será necesario realizar un filtrado previo del aceite para extraer las partículas sólidas suspendidas en el mismo (ver Fotografía 6.20).



Fotografía 6.20 – Proceso de filtrado del aceite usado

Además del proceso de filtrado, es necesario en este caso aumentar las cantidades utilizadas de metanol y sosa cáustica para lograr neutralizar completamente el aceite de fritura, un aceite con mayor acidez. Así, en lugar de 12 ml de metanol usamos 20 ml y aumentamos la masa de sosa cáustica de 0.30 g hasta 0.46 g, diluyendo más la sosa en este caso para evitar la

saponificación, es decir, la formación de jabón. El resto del proceso se repite de forma sistemática.

6.2. SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A GRAN ESCALA

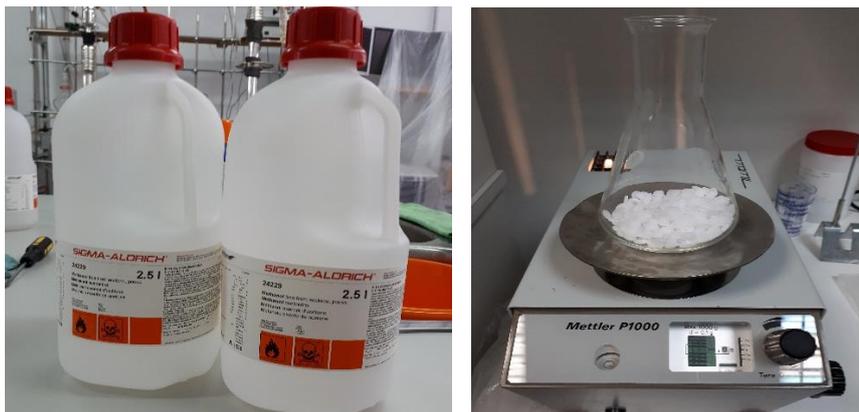
6.2.1. Biodiésel a partir de aceite de girasol sin usar

Una vez finalizado el proceso de síntesis de biodiésel a pequeña escala que ha servido para entender el proceso paso a paso, procedemos a utilizar una planta de biodiésel (ver Fotografía 6.21), mucho más eficiente, ya que nos permite obtener grandes volúmenes en mucho menos tiempo.



Fotografía 6.21 – Planta de biodiésel

Para comenzar con el proceso, introducimos aproximadamente 13 l de aceite de girasol sin utilizar en el reactor R1 de la planta. Para calcular las cantidades necesarias de metanol y de sosa para conseguir la reacción de transesterificación completa, se extrapolan las cantidades utilizadas en la pequeña escala para 50 ml. Como las cantidades utilizadas en el microrreactor fueron 0.46 g de sosa y 20 ml de metanol, tenemos mediante una sencilla regla de tres que las cantidades necesarias para 13 l de aceite son 120 g de sosa y 5.2 l de metanol (ver Fotografías 6.22 y 6.23).



Fotografías 6.22 y 6.23 – Metanol (izq.) y sosa (dcha.)

Introducimos el metanol en el depósito D1 de la planta y le añadimos la sosa cáustica. Activamos el agitador para remover la mezcla y obtener metóxido al producirse la reacción entre el alcohol y la base. Cuando las lentejas de sosa se han disuelto completamente, abrimos la válvula que permite la entrada del metóxido en el reactor R1, donde se encuentra removiéndose el aceite precalentado a 50 °C (recordemos que esta temperatura es inferior a la temperatura de ebullición del metanol) y dejamos removiendo la mezcla durante 25 minutos aproximadamente. Posteriormente, paramos el agitador y dejamos decantar la glicerina durante 24 horas, tiempo tras el cual retiramos la glicerina abriendo la válvula que permite su salida al depósito D2 (ver Fotografías 6.24 y 6.25).



Fotografías 6.24 y 6.25 – Glicerina decantada (izq.) y extraída (dcha.)

Para finalizar la síntesis de biodiésel, realizamos el proceso de limpieza. Para ello, introducimos 10 ml de vinagre de limpieza (ácido acético) al reactor R1, añadimos agua a la mezcla, dejamos removiendo la mezcla durante 30 minutos aproximadamente y por último dejamos decantar el agua “sucia” durante 24 horas contabilizando el tiempo desde el instante en el que se para el agitador (ver Fotografías 6.26 – 6.31). Para dar por finalizado el proceso de

lavado, realizamos un control de calidad del biodiésel basado en la comprobación de la basicidad del biodiésel obtenido. Esta prueba consiste, de igual modo que se realizó en la síntesis a pequeña escala, en retirar una pequeña cantidad de agua “sucia” del reactor R1 abriendo su válvula inferior y dejarla caer en un recipiente que contenga fenolftaleína. Si la mezcla cambia de color a rosado, es una indicación de que el agua “sucia” es básica y, por tanto, también el biodiésel obtenido. Se ha de continuar el proceso de lavado hasta que el biodiésel obtenido deja de ser básico, es decir, la fenolftaleína no se torna de color rosado. En el caso de la síntesis de biodiésel a partir de aceite de girasol sin utilizar, únicamente es necesario realizar el proceso de lavado una vez, más adelante veremos que el biodiésel a partir de aceite de fritura necesita lavarse varias veces.



Fotografía 6.26 (izquierda) – Mezcla de agua, vinagre de limpieza y biodiésel “sucio” en el instante $t = 0$

Fotografía 6.27 (derecha) – Mezcla de agua, vinagre de limpieza y biodiésel “sucio” en el instante $t = 1 \text{ min}$



Fotografía 6.28 (izquierda) – Mezcla de agua, vinagre de limpieza y biodiésel “sucio” en el instante $t = 15 \text{ min}$



Fotografía 6.29 (derecha) – Mezcla de agua, vinagre de limpieza y biodiésel “sucio” en el instante $t = 24 \text{ horas}$



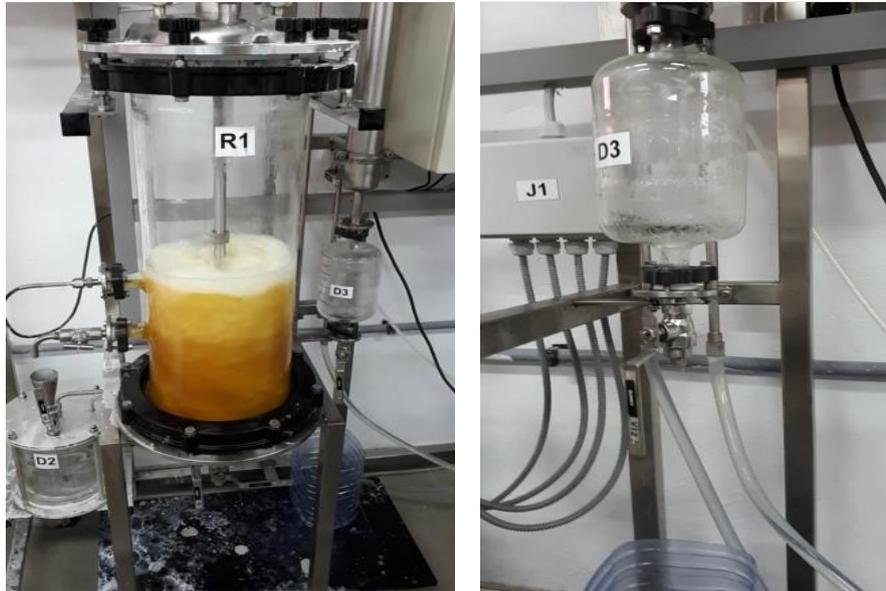
Fotografía 6.30 (izquierda) – Proceso de extracción del agua “sucia”



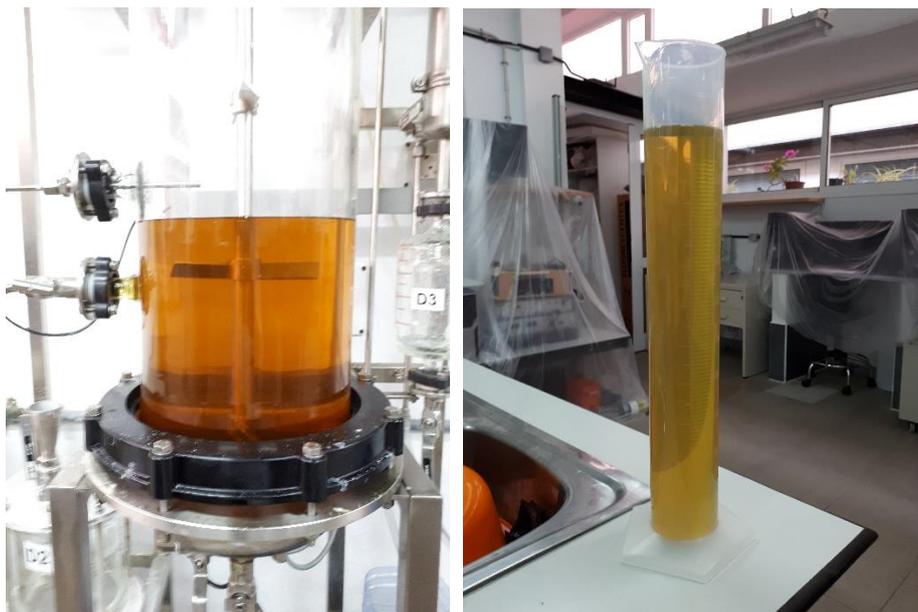
Fotografía 6.31 (derecha) – Biodiésel obtenido tras la extracción del agua

Para obtener el biodiésel listo para su uso, es necesario someterlo finalmente a un proceso de secado y retirarle toda el agua que haya podido quedar tras el lavado. Para ello, calentamos el biodiésel hasta los 100 °C para alcanzar la temperatura de ebullición del agua removiéndolo para facilitar la distribución homogénea de la temperatura en todo el volumen cilíndrico de biodiésel. Utilizamos también una bomba de aire para crear una presión positiva que permita arrastrar el vapor de agua hacia un serpentín, en el cual condensará en forma de agua líquida en el depósito D3 (ver Fotografías 6.32 y 6.33). Tras este último proceso de secado, obtenemos un biodiésel limpio, brillante y con menor turbidez, listo para su uso (ver Fotografías

6.34 y 6.35). El volumen final obtenido es aproximadamente de 13 l, es decir, la misma cantidad que el volumen de aceite de girasol utilizado.



Fotografías 6.32 - 6.33 – Proceso de lavado (izq.) y detalle de la condensación del agua (dcha.)



Fotografías 6.34 - 6.35 – Biodiésel limpio listo para su uso (izq.) y en probeta de 1l (dcha.)

6.2.2. Biodiésel a partir de aceite de girasol de fritura

Se repite exactamente el mismo proceso, pero partiendo en esta ocasión de aceite de fritura. Se introducen igualmente 13 l de aceite en el reactor R1 y se utilizan las mismas cantidades de metanol y sosa cáustica empleadas en el caso descrito anteriormente. La diferencia remarcable en el caso del aceite de fritura frente al aceite sin utilizar es la necesidad de repetir el proceso de lavado hasta cuatro veces para conseguir la no basicidad del biodiésel obtenido, siendo necesarios hasta 50 ml de vinagre de limpieza. Esto se debe a que el aceite

usado es más ácido que el aceite sin utilizar, ya que al calentarlo se rompen las cadenas de los ácidos grasos.

Debido a los múltiples procesos de lavado, se pierde en ellos una cierta cantidad de biodiésel. Es por ello que, en este caso, se obtienen tan solo 9l de biodiésel a partir de 13 l de aceite de fritura en lugar de los 13 l de biodiésel obtenidos a partir del aceite de girasol sin utilizar.

7. ENSAYOS EN LABORATORIO

7.1. CÁLCULO DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD

Se procede a la caracterización de los diversos combustibles mediante el cálculo de dos parámetros determinantes: la densidad y la viscosidad. Para ello, utilizamos los equipos mostrados en las Fotografías 7.1 y 7.2: el densímetro de oscilación mecánica PAAR DT 100-20 y el viscosímetro PAAR AMV 200.



Fotografías 7.1 - 7.2 – Densímetro (izq.) y viscosímetro (dcha.)

Para poder utilizar correctamente los equipos, se requiere llevar a cabo una calibración de los mismos. Para calibrar el densímetro, utilizamos agua destilada y nonano. En lo que respecta al viscosímetro, utilizamos agua destilada y el patrón S20 mostrado en la Fotografía 7.3. En el densímetro, se introduce el fluido de trabajo en el capilar mostrado en detalle en la Fotografía 7.4. El funcionamiento del viscosímetro está basado en la medición del tiempo que tarda en descender una bola de oro inmersa en el fluido de trabajo con una inclinación dada.



Fotografías 7.3 y 7.4 – Patrón S20 (izq.) y capilar del densímetro (dcha.)

En las Tablas 7.1 y 7.2 se muestran los datos obtenidos para los dos parámetros objetos de estudio (densidad y viscosidad) para los siguientes combustibles respectivamente y a diversas temperaturas:

- Biodiésel sintetizado a partir de aceite de girasol de supermercado
- Biodiésel sintetizado a partir de aceite de girasol de fritura
- Muestra de keroseno de aviación JP-8
- Muestra de gasoil comercial (únicamente a 25 °C)

Tal y como puede observarse en la Tabla 7.1, la densidad y la viscosidad disminuyen con la temperatura.

Temp. (°C)	Biodiésel (girasol)		Biodiésel (fritura)		JP-8 (keroseno)	
	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
15	0,8858	6,68	0,8883	7,57	0,7939	1,26
25	0,8786	5,08	0,8815	5,74	0,7869	1,12
35	0,8713	4,14	0,8748	4,35	0,7799	0,98
45	0,8639	3,49	0,8719	4,30	0,7715	0,87

Tabla 7.1 – Densidad y viscosidad a diferentes temperaturas (biodiésel y keroseno)

Gasoil (25 °C)	
densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
0,8323	3,06

Tabla 7.2 - Densidad y viscosidad a 25°C (gasoil)

Es importante señalar que todos los valores obtenidos y mostrados en las Tablas 7.1 y 7.2, se encuentran dentro del rango de calidad establecido para cada una de las temperaturas en la norma UNE EN 14214 de calidad del biodiésel.

Añadiendo metanol al biodiésel disminuyen tanto la viscosidad como la densidad. Por ello, se puede añadir metanol a los dos tipos de biodiésel (a partir de aceite de girasol y a partir de aceite de fritura) para alcanzar los mismos parámetros de densidad y viscosidad del gasoil mostrados en la Tabla 7.2. En cuanto al JP-8, se puede observar que no es posible alcanzar los mismos parámetros del gasoil mediante la adición de metanol, al tener parámetros de densidad y viscosidad muy inferiores a los del gasoil a la misma temperatura. Es por ello que nos centramos en el objetivo de encontrar una mezcla biodiésel-alcohol capaz de sustituir al gasoil, no siendo posible llegar a sustituir el JP-8 a partir del biodiésel que hemos sintetizado en el laboratorio a partir de aceite de girasol.

Realizando unos cálculos sencillos, se determina que para obtener la misma viscosidad del gasoil con una mezcla biodiésel-metanol, ésta ha de ser 85% de biodiésel y 15% de metanol en peso. Si dividimos entre la densidad del biodiésel, tenemos que la mezcla ha de ser 83% de biodiésel y 17% de metanol en volumen. Si se desea obtener en cambio una mezcla con la misma densidad que el gasoil, la mezcla pasa a ser del 50% de biodiésel y del 50% de metanol en peso, y aproximadamente igual en volumen.

7.1.1. DENSIDAD Y VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL-METANOL

En el laboratorio, utilizando un densímetro y un viscosímetro, se ha obtenido la densidad y la viscosidad dinámica a 25°C de diversos líquidos combustibles: del gasoil que pretendemos sustituir, del metanol puro, del biodiésel puro y de distintos porcentajes de mezclas biodiésel-metanol. Los resultados se muestran en las Tablas 7.2 y 7.3.

MEZCLAS BIODIÉSEL + METANOL (25 °C)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
BIODIÉSEL	0,8815	5,74
97% BIODIÉSEL + 3% METANOL	0,8756	4,70
84% BIODIÉSEL + 16% METANOL	0,8617	3,23
56% BIODIÉSEL + 44% METANOL	0,8356	1,80
23% BIODIÉSEL + 77% METANOL	0,8046	0,85
METANOL	0,7869	0,56

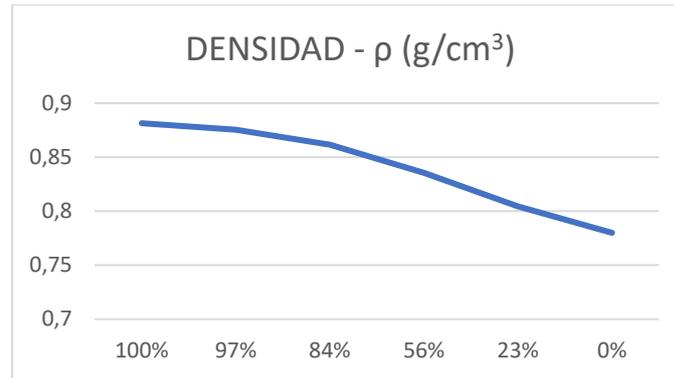
Tabla 7.3 – Densidad y viscosidad dinámica de varias mezclas biodiésel-metanol a 25°C

En lo que respecta a la pulverización de un combustible líquido, hay tres parámetros de gran importancia, tal y como se ha expuesto en el Apartado 2, que son: la viscosidad, la densidad y la tensión superficial. Según Arthur H. Lefebvre [9], la viscosidad del líquido combustible es mucho más importante que la densidad en el proceso de pulverización. La tensión superficial no se ha tenido en cuenta en este Trabajo Fin de Máster por no contar con los medios para su determinación experimental. No obstante, según Lefebvre, la tensión superficial de todos los combustibles de turbinas de gas es muy similar. Aun así, si se deseara seguir en esta línea de investigación, habría que tener en cuenta la tensión superficial de las mezclas biodiésel-alcohol. En lugar de obtener este parámetro experimentalmente, se puede calcular analíticamente, por ejemplo, con las ecuaciones de Parachor mostradas anteriormente. Para ello, es necesario obtener las fracciones químicas del biodiésel y su estructura molecular en un espectrómetro.

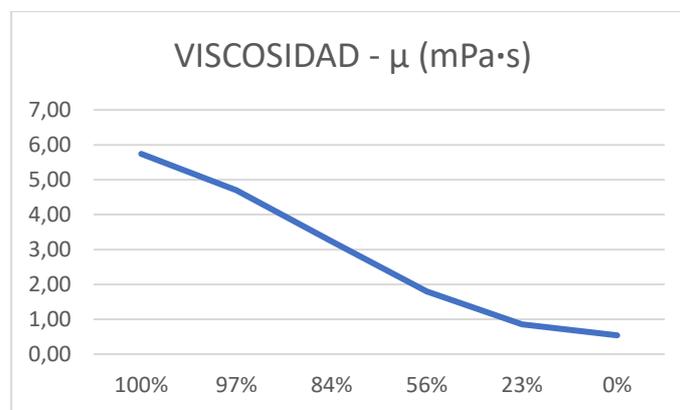
Si comparamos los datos de la Tabla 7.3 con los del gasoil (Tabla 7.2), tenemos que la mezcla cuyo valor de densidad más se aproxima a la del gasoil es la del 56% biodiésel. Haciendo lo mismo con la viscosidad, tenemos que la mezcla cuya viscosidad más se aproxima a la del gasoil es la del 84% biodiésel. Así, presumiblemente, la mezcla cuyos resultados experimentales más se aproximen a los del gasoil, debe encontrarse entre el 50% y el 80% biodiésel. Es por ello que los ensayos que se van a llevar a cabo (penetración de combustible y estabilidad de llama) se realizarán con los siguientes porcentajes de mezcla (además del gasoil y el biodiésel puros):

- 80% biodiésel + 20% metanol
- 75% biodiésel + 25% metanol
- 70% biodiésel + 20% metanol
- 60% biodiésel + 40% metanol

Las Gráficas 7.1 y 7.2 muestran visualmente cómo disminuyen las densidades y las viscosidades de las mezclas biodiésel-metanol al aumentar el contenido de alcohol en la mezcla, tal y como nos avanzaron Lapuerta et al. [8].



Gráfica 7.1 – Disminución de la densidad de la mezcla biodiésel-metanol con el aumento de metanol



Gráfica 7.2 – Disminución de la viscosidad de la mezcla biodiésel-metanol con el aumento de metanol

7.2. ENSAYO DE PENETRACIÓN DE COMBUSTIBLE

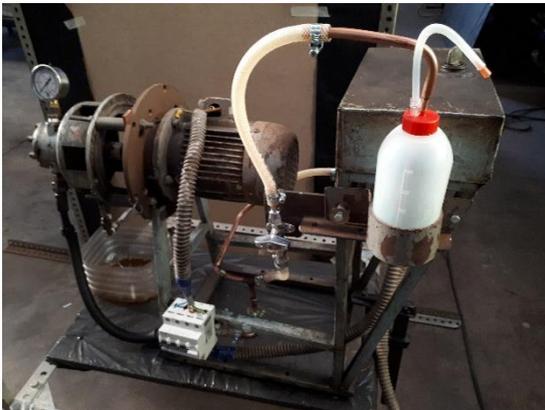
Para estudiar la penetración de los distintos líquidos combustibles, se construye el paralelepípedo de 2,45m de largo por 1,00m de ancho que se muestra en la Fotografía 7.5. En el punto medio de la pared del fondo, se sitúa el inyector simple que pulverizará los distintos líquidos combustibles y que se muestra en detalle en la Fotografía 7.6. En la pared izquierda, se sitúa un láser que tiene la finalidad de mostrarnos el alcance de la penetración de la pulverización. El ensayo consiste en tomar fotografías perpendicularmente al eje longitudinal del paralelepípedo y a 1,70m de su cara externa, es decir, a 4,15m de la pared del fondo del paralelepípedo y a 4,05m del inyector, alejando el láser del inyector equidistantemente 10cm en cada pulverización, comenzando a 10cm del inyector y finalizando a la distancia en la que se pierde la señal nítida del láser, indicación de que la penetración tiene un menor alcance que dicha última distancia.



Fotografía 7.5 (izda.) – Paralelepípedo de ensayo

Fotografía 7.6 (dcha.) – Detalle del pulverizador simple

En las Fotografías 7.7 y 7.8 se puede observar la bomba utilizada para impulsar el líquido combustible hacia el inyector simple y el manómetro que nos indicará la presión de trabajo de la bomba con cada líquido.



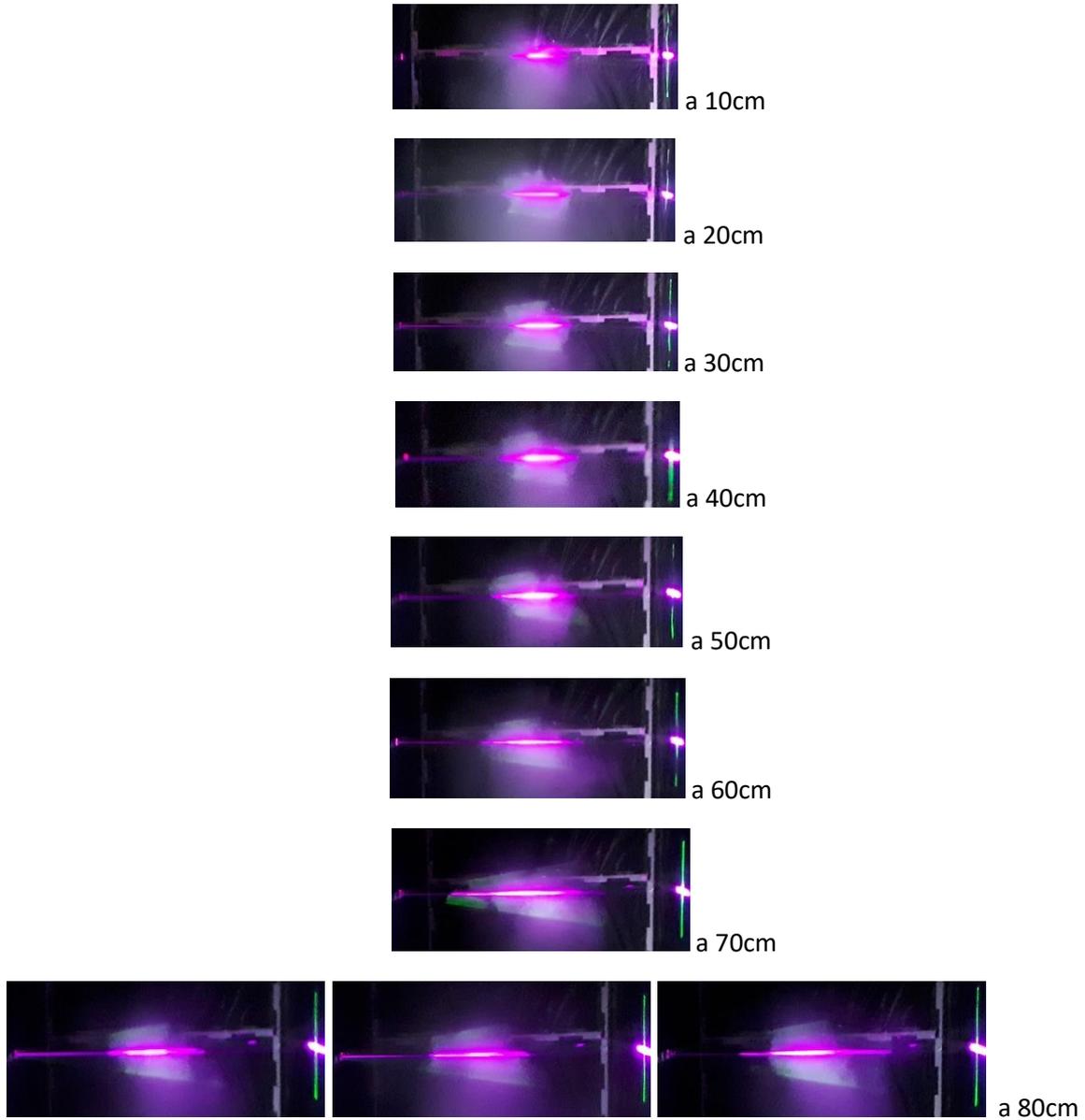
Fotografías 7.7 – 7.8 – Bomba

El ensayo consistirá en repetir el proceso para los siguientes líquidos combustibles:

- Gasoil puro (comercial)
- Biodiésel puro (sintetizado a partir de aceite de girasol de fritura)
- 80% biodiésel + 20% metanol
- 75% biodiésel + 25% metanol
- 70% biodiésel + 30% metanol
- 60% biodiésel + 40% metanol

En cuanto a la presión de trabajo de la bomba, experimentalmente se observa que disminuye con el aumento del contenido de metanol en la mezcla. Así, la presión de trabajo señalada en el manómetro es de 26 bar para el gasoil, el biodiésel y las mezclas del 80% y del 75%, disminuyendo a 24 bar con la mezcla del 70% y a 23,5 bar con la mezcla del 60%.

7.2.1 ENSAYO CON GASOIL

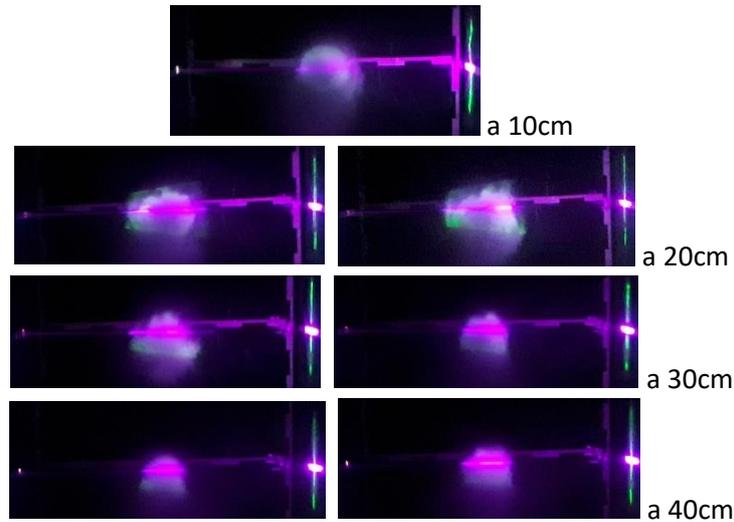


Fotografías 7.9 - 7.18 – Señales del láser con gasoil (se señala la distancia al inyector)

GASOIL	
d_pulverizador (cm)	ancho_pulverización (cm)
10	9
20	19
30	19
40	19
50	20
60	22
70	26
80	de 10 a 21

Tabla 7.4 – Resultados de penetración con gasoil

7.2.2 ENSAYO CON BIODIÉSEL



Fotografías 7.19 – 7.25 – Señales del láser con biodiésel (se señala la distancia al inyector)

En el ensayo con la muestra de 100% biodiésel no se obtienen señales nítidas con el láser. Es un resultado lógico debido a la alta viscosidad del biodiésel (5,85 mPa·s a 25°C) frente a la viscosidad de las mezclas (por ejemplo, 3,20 mPa·s la mezcla del 80% biodiésel) y la del gasoil (3,06 mPa·s). Al ser la viscosidad el parámetro que más afecta en el tamaño de la gota en la pulverización de un líquido combustible (aumentando el tamaño de la gota al aumentar la viscosidad), la alta viscosidad del biodiésel puro provoca que se produzcan gotas de gran tamaño, e incluso largos filamentos que no se desintegran en gotas debido a las fuerzas de unión que produce la alta viscosidad.

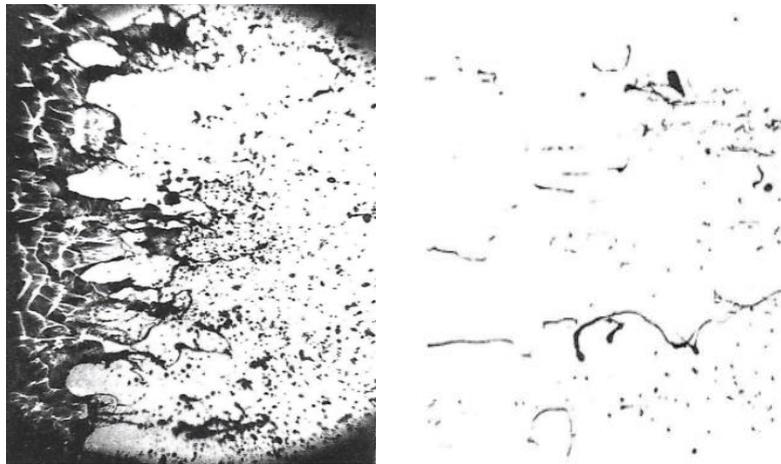
De acuerdo a los estudios realizados por Arthur H. Lefebvre [9, pág. 432], cuando los filamentos de los líquidos muy viscosos se desintegran finalmente en gotas en la pulverización, lo hacen en regiones a muy baja velocidad y a una mayor distancia del inyector que los combustibles poco viscosos, que lo hacen nada más salir del inyector debido a la fricción con las fuerzas aerodinámicas.

La penetración de los combustibles con alta viscosidad es menor debido a la alta disipación de energía para vencer las fuerzas viscosas que mantienen unido al líquido. Una vez que se ha producido la pulverización del biodiésel, ésta sucede en forma de grandes gotas con escasa energía cinética, es decir, con escaso poder de penetración.

No se obtiene una señal nítida del haz de radiación láser porque debido a la alta viscosidad se obtienen pocas y grandes gotas. Se necesita un flujo amplio y constante de gotas en el mismo lugar para que sean visibles mediante la radiación láser.

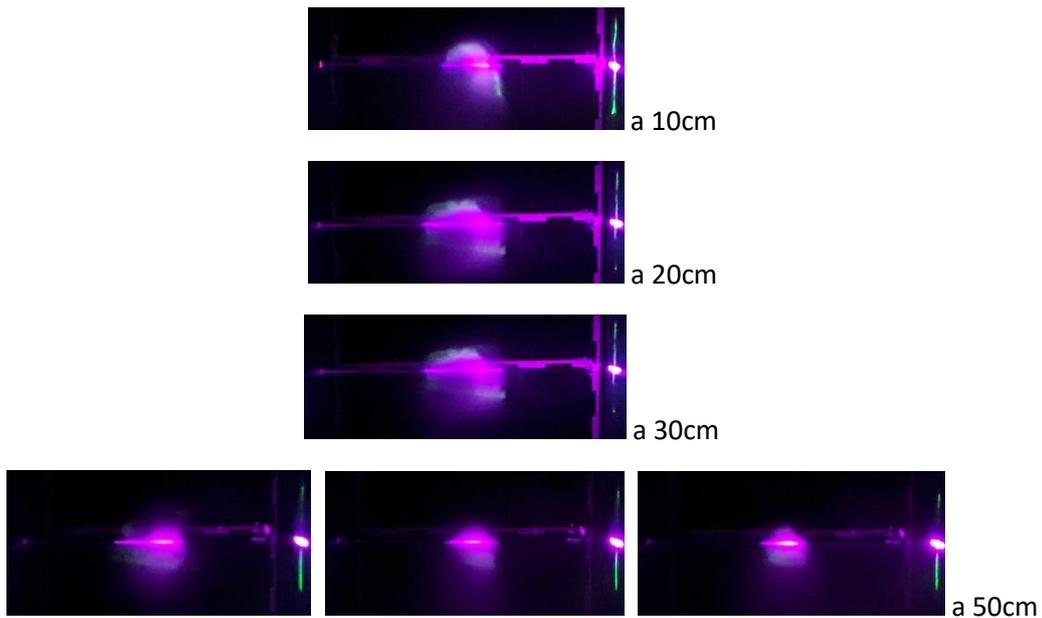
En las Fotografías 7.26 y 7.27 se muestran los resultados comparativos de la pulverización entre un líquido de baja viscosidad y un líquido de alta viscosidad, mostrándose muchas y pequeñas gotas en el caso de la baja viscosidad y largos filamentos con pocas gotas en

el caso de la alta viscosidad. Estas dos fotografías están tomadas a muy alta velocidad y con una duración de 0.2 μ s.



Fotografías 7.26 - 7.27 - Pulverización de un líquido de baja viscosidad (izq.) y de alta densidad (dcha.), flujo de izq. a dcha. [9]

7.2.3 ENSAYO CON 80% BIODIÉSEL + 20% METANOL

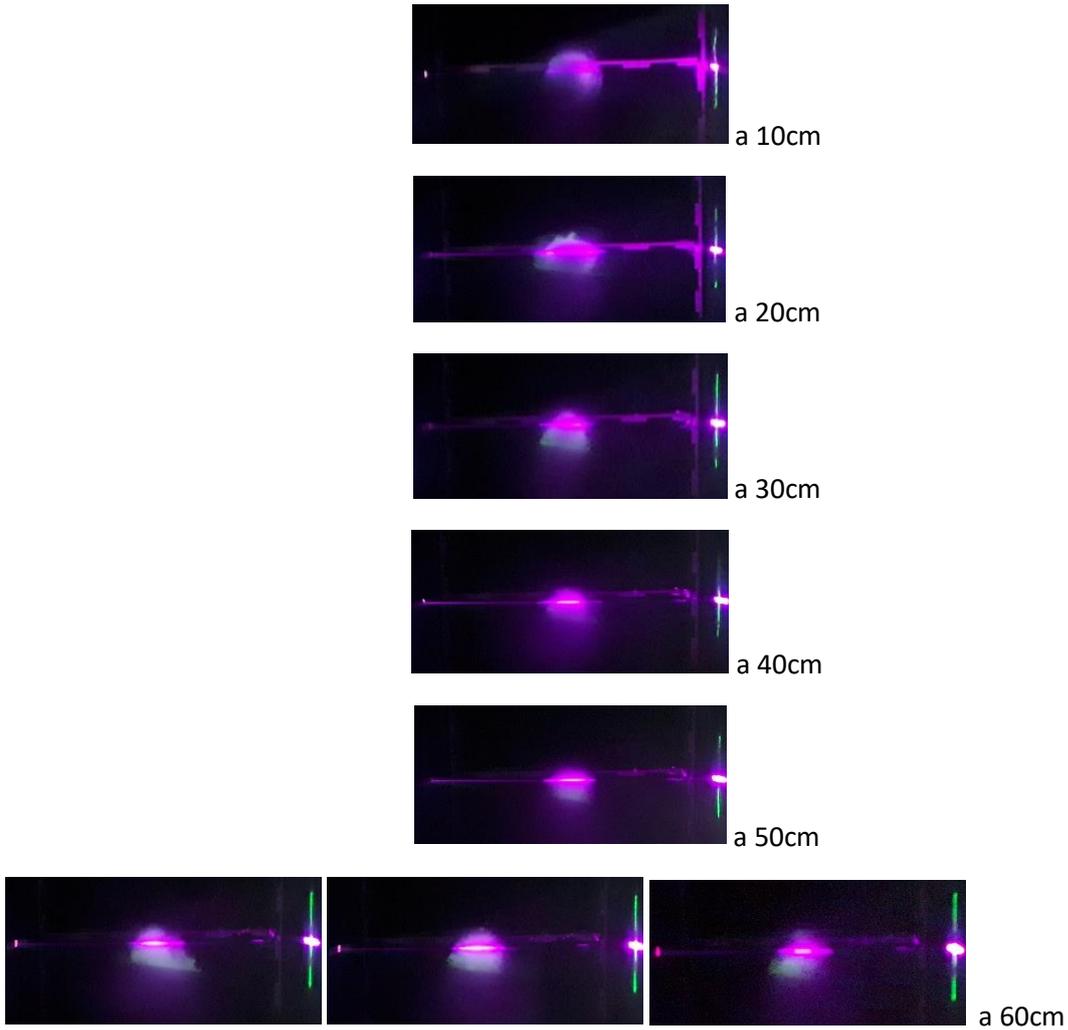


Fotografías 7.28–7.33 - Señales del láser con la mezcla 80% biodiésel (se señala distancia al inyector)

80% BIODIÉSEL + 20% METANOL	
d_pulverizador (cm)	ancho_pulverización (cm)
10	9
20	-----
30	-----
40	13
50	de 5 a 10

Tabla 7.5 – Resultados de penetración con 80% biodiésel + 20% metanol

7.2.4 ENSAYO CON 75% BIODIÉSEL + 25% METANOL

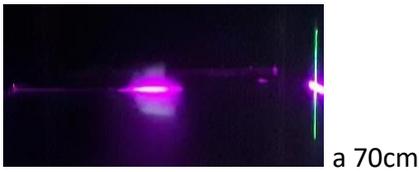
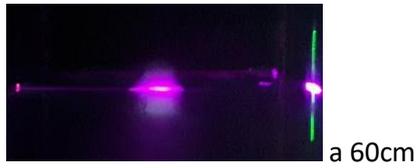
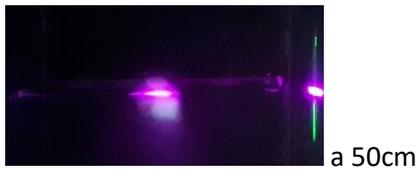
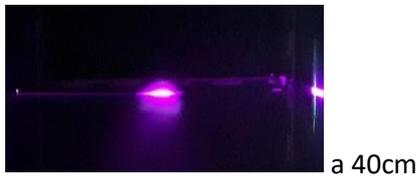
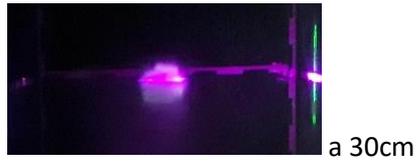
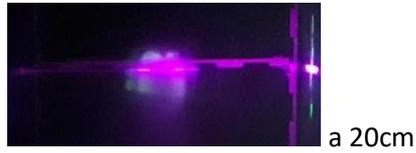
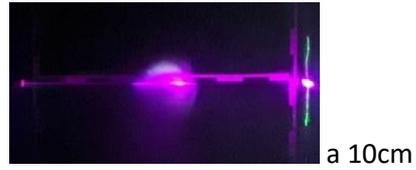


Fotografías 7.34-7.41 – Señales del láser con la mezcla 75% biodiésel (se señala distancia al inyector)

75% BIODIÉSEL + 25% METANOL	
d_pulverizador (cm)	ancho_pulverización (cm)
10	-----
20	5
30	4
40	8
50	10
60	de 6 a 13

Tabla 7.6 – Resultados de penetración con 75% biodiésel + 25% metanol

7.2.5 ENSAYO CON 70% BIODIÉSEL + 30% METANOL

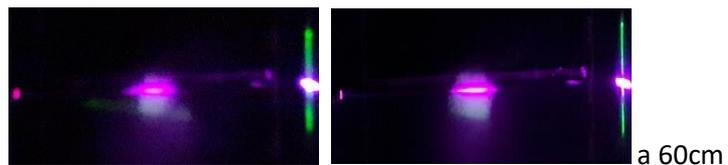
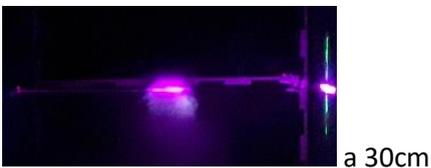
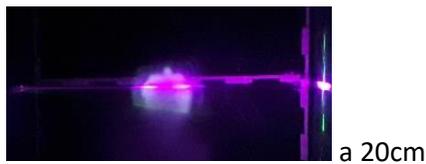
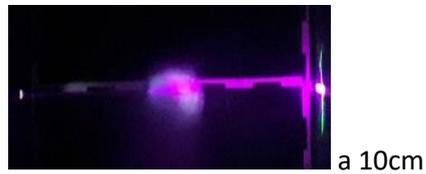


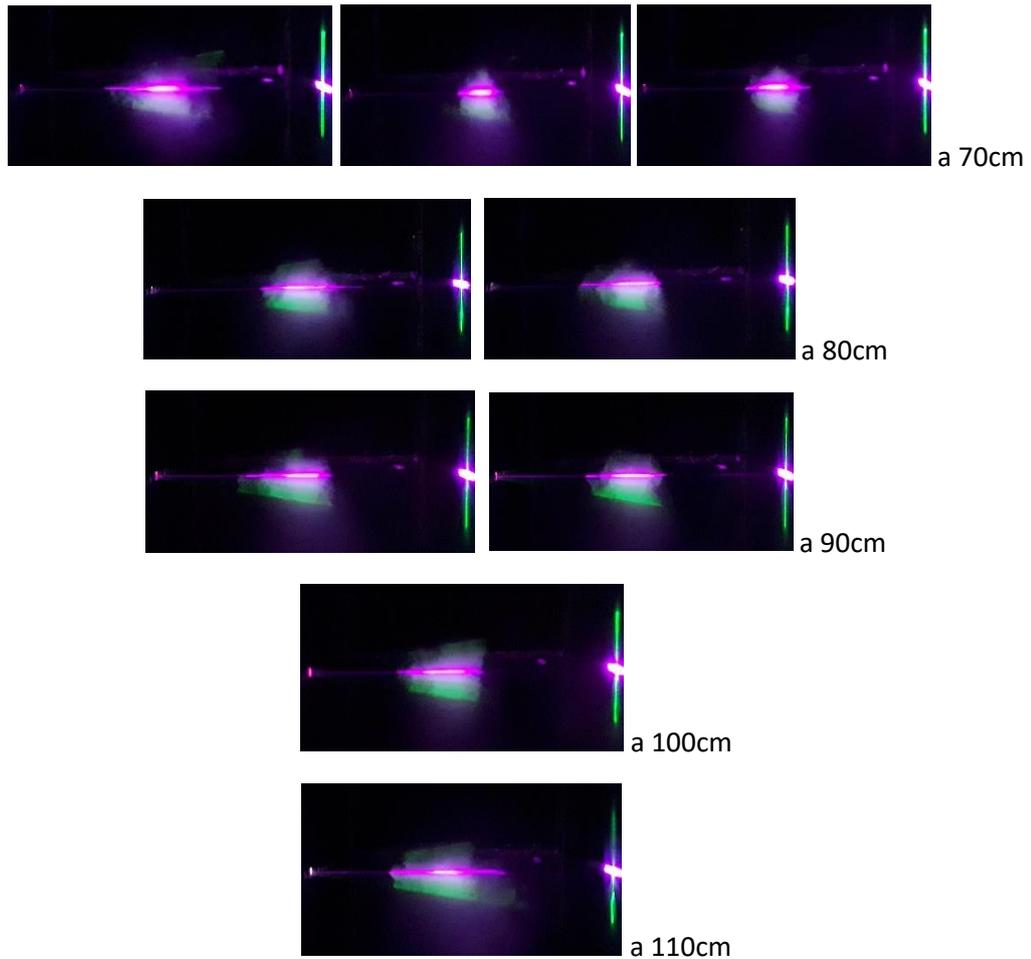
Fotografías 7.42-7.49 – Señales del láser con la mezcla 70% biodiésel (se señala distancia al inyector)

70% BIODIÉSEL + 30% METANOL	
d_pulverizador (cm)	ancho_pulverización (cm)
10	5
20	5 + 3
30	2 + 5
40	11
50	11
60	6
70	11
80	6

Tabla 7.7 – Resultados de penetración con 70% biodiésel + 30% metanol

7.2.6 ENSAYO CON 60% BIODIÉSEL + 40% METANOL



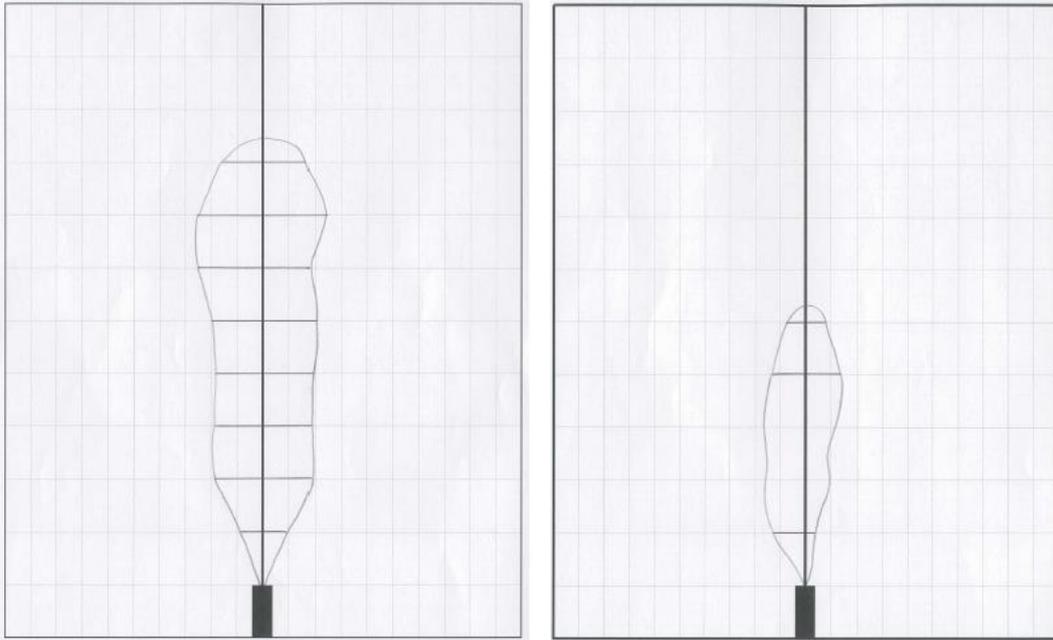


Fotografías 7.50-7.65 – Señales del láser con la mezcla 60% biodiésel (se señala distancia al inyector)

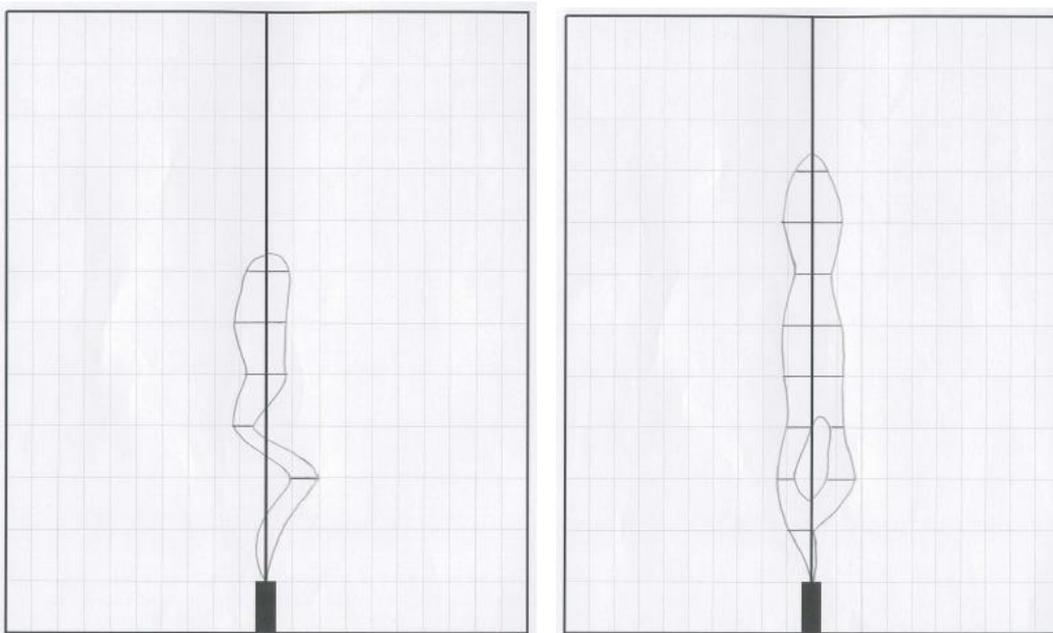
60% BIODIÉSEL + 40% METANOL	
d_pulverizador (cm)	ancho_pulverización (cm)
10	3
20	5 + 5
30	11
40	9
50	9
60	de 6 a 12
70	de 9 a 11
80	de 13 a 14
90	de 11 a 15
100	14
110	9

Tabla 7.8 – Resultados de penetración con 60% biodiésel + 40% metanol

En las Imágenes 7.1 - 7.5 se refleja la forma aproximada de las distintas penetraciones de las mezclas de combustibles biodiésel-metanol, excepto la del biodiésel puro por no haber obtenido fotografías con nitidez suficiente del láser.



Imágenes 7.1 - 7.2 – Formas aproximadas: gasoil (izq.) y 80% biodiésel (dcha.)



Imágenes 7.3 - 7.4 – Formas aproximadas: 75% biodiésel (izq.) y 70% biodiésel (dcha.)

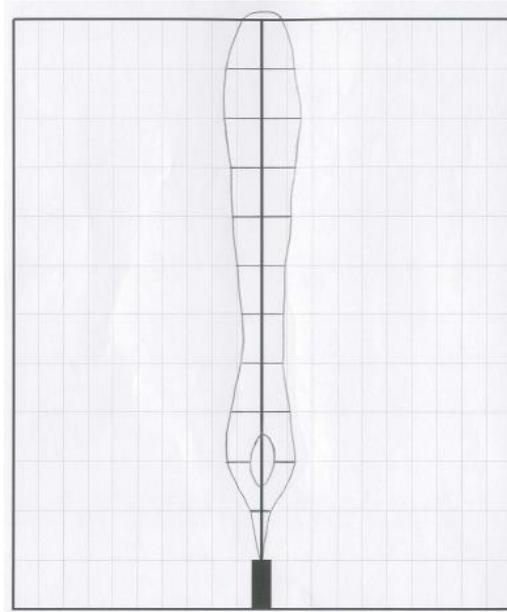


Imagen 7.5 – Forma aproximada: 60% biodiésel

Como se puede observar en las Imágenes, la forma de penetración que más se asemeja a la del gasoil puro es la de la mezcla **70% biodiésel + 30% metanol**, alcanzando los 80 cm de distancia desde el inyector. Con esta mezcla, al contrario que con el gasoil puro, aparece un fenómeno de división del flujo de penetración, debido seguramente a la fuerza centrífuga provocada por el movimiento en espiral del combustible en el interior del inyector, empezando el fenómeno desde poco menos de los 20 cm de distancia al inyector y revirtiéndose el mismo pasados los 30 cm de distancia al inyector, momento en el que el flujo vuelve a ser único de acuerdo a la señal nítida del láser. Este fenómeno también se aprecia con la mezcla de 60% biodiésel + 40% metanol, que es la mezcla líder de alcance de penetración, alcanzando más allá de los 110 cm de distancia al inyector.

Otra mezcla que alcanza una penetración próxima a la del gasoil puro es la mezcla 75% biodiésel + 25% metanol, que llega hasta pasados los 60 cm desde el inyector, aunque la forma obtenida es muy curvada e irregular, por lo que se descarta para su uso. En cuanto a la mezcla del 80% de biodiésel + 20% metanol, el alcance de la penetración es muy inferior al del gasoil original, llegando solamente hasta los 50 cm.

Se aprecia en los resultados que el aumento del contenido de alcohol en la mezcla produce un aumento en la penetración del combustible, desde los 50 cm en la mezcla del 80% biodiésel hasta los 110 cm en la mezcla del 60% biodiésel. Este resultado es coherente con la teoría, ya que el aumento del alcohol en el porcentaje de mezcla disminuye la viscosidad dinámica de la misma. Al disminuir la viscosidad, se favorece la pulverización consiguiendo un menor tamaño medio de gota. Se consiguen gotas más pequeñas que sufren menor resistencia aerodinámica al avance y que han disipado menos energía para vencer las fuerzas viscosas débiles y, por consiguiente, alcanzan una mayor penetración.

La alta disipación de energía para vencer el trabajo desarrollado por las fuerzas viscosas de los líquidos combustibles con altas viscosidades (como el biodiésel puro), hacen que, tras la pulverización, las grandes gotas resultantes tengan poca energía cinética remanente y, consecuentemente, una baja capacidad de penetración.

7.3. ENSAYO DE ESTABILIDAD DE LLAMA

Para estudiar la estabilidad de la llama, se adapta la bomba utilizada en el ensayo de penetración, únicamente añadiendo al inyector un quemador cilíndrico formado por un pequeño ventilador en la cara circular más próxima a la bomba para mover el aire y facilitar la estabilización de la llama, así como por un dispositivo de encendido. El ensayo consiste en quemar los mismos combustibles empleados en el ensayo anterior y comparar la llama producida en su combustión. Los datos que usaremos en la comparación son la longitud de la llama y el volumen aproximado de la misma.



Fotografías 7.66 – 7.67 – Bomba y quemador

En la Tabla 7.9 se muestran los resultados obtenidos de longitud y volumen aproximado de llama para cada uno de los combustibles utilizados. Las fotografías con los resultados obtenidos se muestran en los siguientes subapartados.

	longitud_llama (cm)	volumen_llama (cm ³)
GASOIL	51	7847
BIODIÉSEL	82	12617
80% BIO + 20% MET	37	5693
75% BIO + 25% MET	47	7231
70% BIO + 30% MET	54	8308
60% BIO + 40% MET	42	6462

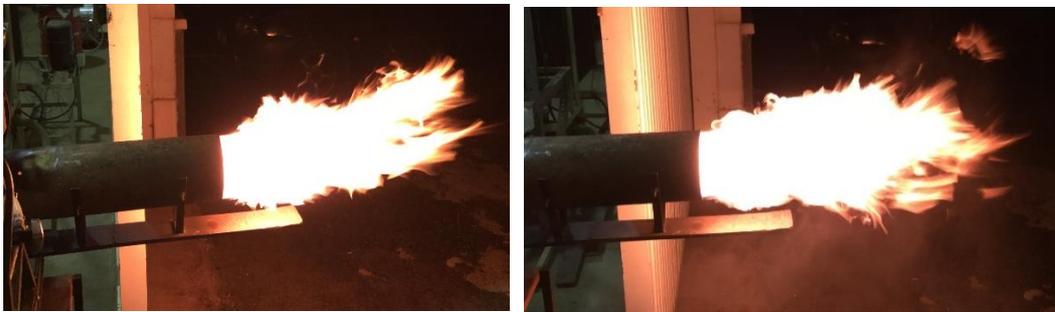
Tabla 7.9 – Tabla resumen de resultados de estabilidad de llama

7.3.1. ENSAYO CON GASOIL



Fotografías 7.68 – 7.69 – Resultados del ensayo con gasoil

7.3.2. ENSAYO CON BIODIÉSEL



Fotografías 7.70 – 7.71 – Resultados del ensayo con biodiésel

7.3.3. ENSAYO CON 80% BIODIÉSEL + 20% METANOL



Fotografías 7.72 – 7.73 - Resultados del ensayo con la mezcla de 80% biodiésel

7.3.4. ENSAYO CON 75% BIODIÉSEL + 25% METANOL



Fotografías 7.74 – 7.75 - Resultados del ensayo con la mezcla de 75% biodiésel

7.3.5. ENSAYO CON 70% BIODIÉSEL + 30% METANOL



Fotografías 7.76 – 7.77 - Resultados del ensayo con la mezcla de 70% biodiésel

7.3.6. ENSAYO CON 60% BIODIÉSEL + 40% METANOL



Fotografías 7.78 – 7.79 - Resultados del ensayo con la mezcla de 60% biodiésel

8. CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Aunque en este trabajo únicamente se han realizado dos ensayos (penetración de combustible y estabilidad de llama), mezclando únicamente el biodiésel sintetizado a partir de aceite de fritura con metanol, los dos ensayos son coherentes en los resultados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el ensayo de estabilidad de llama, hay dos mezclas biodiésel-alcohol que se asemejan a los resultados obtenidos con el gasoil puro, estas dos mezclas son **75% biodiésel y 70% biodiésel** (ver Tabla 7.9).

El combustible que logra una mayor longitud de llama es el del biodiésel puro (un 60% más que el gasoil). Este resultado no es el esperado, y habría que realizar más ensayos para justificarlo adecuadamente, dado que la baja penetración del biodiésel podía llevarnos a pensar que el resultado esperado era una baja longitud de llama. La causa de este fenómeno podría explicarse por las propiedades químicas del biodiésel. Para ahondar en este estudio, sería necesario obtener las fracciones químicas del biodiésel y su estructura molecular en un espectrómetro.

Con la adición de metanol, se produce un aumento proporcional de la longitud de la llama con el aumento del porcentaje de alcohol, hasta llegar al 30% de metanol. En cambio, para la última mezcla 60% biodiésel – 40% metanol esta tendencia deja de mostrarse, disminuyendo la longitud de llama de nuevo respecto al gasoil (un 18% menos). La tendencia del aumento de la longitud de llama con el aumento del porcentaje de alcohol en la mezcla era un resultado esperado por el aumento de la penetración con el contenido de metanol. El caso anómalo de la mezcla 60% biodiésel – 40% metanol podría explicarse por la alta volatilidad de la mezcla al alcanzar el contenido de alcohol el 40% de la misma, que produciría la rápida evaporización del líquido combustible.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el ensayo de penetración de combustible, la mezcla que alcanza la misma penetración que el gasoil (80 cm desde el inyector) es la de un **70% biodiésel**. Además, la geometría aproximada del 70% biodiésel es la más semejante a la del gasoil. La mezcla del 75% biodiésel obtiene una penetración ligeramente menor (hasta los 60 cm) pero la geometría obtenida es sinuosa e irregular. La mezcla que es líder en la penetración es la del 60% biodiésel, llegando claramente hasta los 110 cm de profundidad.

Combinando los resultados de los dos ensayos llevados a cabo en este Trabajo Fin de Máster, resulta que la mezcla ideal para sustituir el gasoil por un combustible ecológico, teniendo en cuenta únicamente la penetración y la llama del mismo, es la mezcla del **70% biodiésel + 30% metanol**.

En cuanto a las acciones futuras, si se desea continuar con esta línea de investigación, se recomienda comparar los resultados de potencia obtenidos en un motor con el gasoil y con las distintas mezclas biodiésel-metanol para comprobar si la mezcla del 70% biodiésel sigue siendo la óptima de acuerdo a los resultados de potencia obtenidos. Además, se recomienda trabajar con el parámetro de calor específico de los diversos combustibles, el cual se puede obtener experimentalmente o bien analíticamente mediante las fórmulas reflejadas en este TFM, como por ejemplo, la de Barnett y Hibbard.

Si se desea estudiar las mezclas de biodiésel con otros alcoholes distintos del metanol, se recomienda repetir los ensayos anteriores para encontrar la mezcla biodiésel-alcohol que más se aproxime al petrocombustible que se desee sustituir en cada caso (dirigirse a las Tablas 8.1 y 8.2 para ver los valores de densidad y viscosidad dinámica de las mezclas del biodiésel con otros alcoholes). Los datos de las mezclas biodiésel-etanol no se pudieron obtener en laboratorio debido a que ambos líquidos no se mezclaron completamente, habiendo dos fases visualmente diferenciadas en lugar de una única fase, probablemente debido a la utilización de alcohol contaminado por la presencia de agua.

Alcohol (25 °C)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
Metanol	0,7869	0,56
Etanol	0,8778	2,14
1-propanol	0,8001	1,98
2-propanol	0,7809	2,08
2-metil-1-butanol	0,8150	4,72

Tabla 8.1 – Densidad y viscosidad dinámica de diferentes alcoholes puros a 25°C

Mezcla Biodiésel - Alcohol (25 °C)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
Biodiésel - Metanol (50% - 50%)	0,8324	1,58
Biodiésel - Metanol (75% - 25%)	0,8561	2,68
Biodiésel - 1-Propanol (50% - 50%)	0,8391	2,78
Biodiésel - 1-Propanol (75% - 25%)	0,8583	3,60
Biodiésel - 2-Propanol (50% - 50%)	0,8287	2,69
Biodiésel - 2-Propanol (75% - 25%)	0,8491	3,36
Biodiésel - 2-metil-1-butanol (50% - 50%)	0,8465	3,92
Biodiésel - 2-metil-1-butanol (75% - 25%)	0,8627	4,29

Tabla 8.2 – Densidad y viscosidad dinámica de varias mezclas biodiésel-alcohol a 25°C

El combustible a sustituir en aviación es el keroseno JP-8 (en aviación militar) o el keroseno Jet A-1 (en aviación civil). La viscosidad dinámica de todos los biodiésel obtenidos a partir de aceites de origen vegetal se encuentra entre los 3,5 – 5,5 mPa·s, lo que implica que para lograr el objetivo de poder reemplazar un keroseno de aviación (que ronda los 1,5 mPa·s, ver Tabla 8.3 para el JP-8), habría que partir de un biodiésel de baja viscosidad (alrededor de los 3,5 mPa·s) y buscar la combinación de mezcla (probablemente también con alcohol -ver valores de viscosidad de diferentes alcoholes en la Tabla 8.1-) que resulte en una viscosidad próxima a la del combustible original. Alternativas al girasol son, entre otros: la colza, el ricino, la soja, el maíz, el algodón, la palma, la jatropha, las algas, el cacahuete, el tung y el cártamo. También es posible combinar las mezclas con el propio keroseno original, de modo que, aunque no se elimine totalmente el uso del petrocombustible, al menos se consiga reducir a un mínimo porcentaje de mezcla. En esta línea se encuentra el estado del arte del uso de los biocombustibles en la aviación, tal y como se ha reflejado en el Apartado 5.

T (°C)	Biodiésel (fritura)		Keroseno JP-8	
	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)	densidad ρ (g/cm ³)	viscosidad μ (mPa·s)
25	0,8815	5,74	0,7869	1,12

Tabla 8.3 – Densidad y viscosidad dinámica del biodiésel y el JP-8 a 25 °C

Hay que tener en cuenta que se pueden tener resultados de viscosidades de mezcla no esperados a priori teniendo en cuenta los parámetros de los combustibles originales debido a las fuerzas químicas que actúan entre las distintas moléculas. Así, como ya se ha visto, la gran polaridad del grupo OH de los alcoholes tiene una gran influencia, pero esta polaridad se ve atenuada al aumentar el número de carbonos del alcohol utilizado.

El motivo por el que los kerosenos de aviación tienen una viscosidad tan baja en comparación con otros combustibles es por la fluidez necesaria en el funcionamiento de la aeronave a altas altitudes y a muy bajas temperaturas. La viscosidad es determinante porque el combustible se inyecta a alta presión dentro de la cámara de combustión de la turbina a través de los inyectores. Allí, el combustible líquido se transforma en gotas muy pequeñas en forma de *spray*, que se evaporan rápidamente al mezclarse con el aire. Como se ha demostrado, el tamaño de la gota está altamente influenciado por la viscosidad del combustible y si ésta es muy alta, el motor puede tener dificultades de reencendido en vuelo. Además, la baja viscosidad permite la “bombeabilidad” del combustible, que es la habilidad que posee el combustible para ser movido desde el tanque hasta la turbina, impidiendo que el combustible se “atasque” en algún punto de la bomba o tuberías. Otros parámetros de suma importancia en los combustibles de aviación son el punto de congelación y el contenido en agua, ya que las bajas temperaturas podrían producir hielo y bloquear filtros y tuberías. Por ello es necesario añadir aditivos anticongelantes en los combustibles de aviación.

Por último, hay que tener en cuenta que la disminución de temperatura con la altura (hasta los -50°C) produce un aumento tanto de la densidad como de la viscosidad, por lo que otra línea de investigación es comparar los parámetros obtenidos a la temperatura exterior de la aeronave en su altura de crucero (alrededor de 10000 metros).

8.1. CONCLUSIONES FINALES

Se ha demostrado en este TFM la viabilidad de sustituir un gasoil comercial por una mezcla del 70% biodiésel – 30% metanol, sin necesidad de modificar el motor correspondiente o requiriendo una mínima adaptación.

Habiendo obtenido este resultado favorable con un gasoil, es de esperar que se puede alcanzar un resultado similar partiendo de un keroseno de aviación. La clave estaría en partir de un biodiésel de origen vegetal que tenga una viscosidad dinámica de 3,5 mPa·s aproximadamente. Una vez se encuentre el biodiésel ideal del que partir, habría que mezclarlo para conseguir alcanzar los parámetros del keroseno de aviación (hasta llegar a una viscosidad dinámica de 1,5 mPa·s aproximadamente).

Para disminuir la viscosidad del biodiésel, ya se ha demostrado que la mezcla con alcoholes muestra buenos resultados. Habría que mezclar el biodiésel de partida con varios alcoholes de baja viscosidad (como el metanol, el 1-propanol o el 2-propanol, ver Tabla 8.1). Además, la viscosidad de la mezcla resultante vendrá marcada por la interacción de las fuerzas polares. En última instancia, se podría mezclar el biodiésel, además de con alcohol, con el petrocombustible de partida para llegar a los parámetros deseados.

Los ensayos de laboratorio que se han realizado son totalmente extrapolables para el keroseno de aviación, si bien es cierto que lo ideal sería poder tener una turbina de aviación para comparar las potencias obtenidas con las distintas mezclas. Analíticamente también se

puede realizar el cálculo de los poderes caloríficos para poder realizar una comparativa de combustibles.

Otro parámetro que no se ha tenido en cuenta en este Trabajo Fin de Máster por la falta de los medios necesarios para poder determinarla, es la tensión superficial. Además de la viscosidad dinámica y de la densidad, la tensión superficial tiene gran influencia en la pulverización y en el tamaño medio de gota, y habría que analizar cómo afecta la tensión superficial en los resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos en este TFM demuestran la viabilidad de eliminar en el futuro el uso de los combustibles derivados del petróleo y son alentadores para continuar con estas líneas de investigación. Se ha demostrado aquí que es posible reducir la huella ecológica del transporte, tanto automovilístico como de aviación, y habría que analizar otros factores determinantes para la eliminación del uso de los petrocombustibles en el futuro, tales como económicos, políticos o sociales.

8.2. DESARROLLO FUTURO

En futuras investigaciones relacionadas con este Trabajo Fin de Máster, y para poder alcanzar el ambicioso objetivo de encontrar una mezcla de combustibles líquidos capaz de sustituir a un keroseno de aviación, se recomienda tener en cuenta los siguientes puntos:

1) Tensión superficial

Si bien es cierto que según Lefebvre [9] todos los combustibles de turbinas de gas tienen un valor aproximado de este parámetro, habría que determinar experimentalmente o bien analíticamente (con las ecuaciones de Parachor) los valores de tensión superficial de las distintas mezclas biodiésel-alcohol y del petrocombustible a sustituir para comprobar el efecto de su variación en los resultados obtenidos.

2) Composición química y estructura molecular

Un análisis espectrométrico de la composición química del biodiésel, del alcohol utilizado y del petrocombustible, así como de las mezclas de estos líquidos combustibles nos ayudaría a profundizar en el estudio de sus propiedades permitiéndonos estudiar las interacciones intermoleculares que afectan a los diversos parámetros.

3) Otras opciones de biodiésel de origen vegetal

Debido a que la viscosidad dinámica de todos los biodiésel obtenidos a partir de aceites de origen vegetal se encuentra entre los 3,5 – 5,5 mPa·s, y que la de un keroseno de aviación se encuentra en torno a los 1,5 mPa·s, habría que renunciar a la posibilidad de sustituirlo con un biodiésel de girasol (viscosidad en torno a 5,5 mPa·s) y partir de un biodiésel próximo a los 3,5 mPa·s. Posteriormente, habría que buscar la mejor combinación de mezcla, probablemente también mediante la utilización de alcoholes.

Alternativas al girasol pueden ser la colza, el ricino, la soja, el maíz, el algodón, la palma, la jatropha, las algas, el cacahuete, el tung o el cártamo, entre otros.

4) Otros alcoholes

Para ampliar este estudio, además de utilizar mezclas únicamente con metanol, habría que ampliar el rango de alcoholes estudiados. Habría que utilizar alcoholes de baja viscosidad, como por ejemplo el 1-propanol o el 2-propanol, pudiendo llegar incluso a distintas variedades de butanol.

5) Acidez

El biodiésel a partir de aceite de fritura tiene mayor valor de acidez que el biodiésel a partir de aceite sin utilizar debido a las roturas de las cadenas de los ácidos grasos producidas por el calor. Su alta acidez se traduce en mayores valores de densidad y de viscosidad dinámica.

Para poder sustituir un keroseno de aviación por un biodiésel, probablemente habría que renunciar al objetivo ambicioso de hacerlo a partir de aceite utilizado.

6) Temperatura

Debido a que la temperatura exterior de una aeronave a su altura de crucero es en torno a los -50°C y que con esa disminución de temperatura se produce un aumento tanto de la densidad como de la viscosidad del líquido combustible, se recomienda repetir el estudio llevado a cabo en este TFM teniendo en cuenta no solo la temperatura estándar a 25°C , sino hacerlo en un amplio rango de temperaturas, por ejemplo, de -50°C a 30°C , teniendo en cuenta el requisito de baja viscosidad de un combustible de aviación para favorecer su “bombeabilidad” y el reencendido del motor en caso de que sea necesario.

7) Presión

Aunque según Odgers [11] el efecto de la presión en la pulverización del combustible es pequeño comparado con el efecto de la temperatura, teniendo en cuenta la baja presión a la altura de crucero de los aviones, habría que estudiar su efecto en un rango amplio de presiones, por ejemplo, de 300 mbar (a 10000 m de altura) a 1000 mbar (a nivel del mar).

8) Potencia

Un ensayo experimental que se considera determinante para comprobar la viabilidad de sustitución de un combustible por otro y que no se ha llevado a cabo en este TFM por falta de medios, es la determinación de potencia en una turbina.

Se recomienda llevar a cabo este ensayo y calcular, experimentalmente o analíticamente, los poderes caloríficos de cada uno de los diferentes líquidos combustibles en estudio.

9. Bibliografía

- 1 Bukkarapu, K. (2017). Direct relationships to calculate properties of sunflower biodiesel and diesel blends. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 255–265.
- 2 Bukkarapu, K., & Kundla, S. (2017 (Vol. 7, No. 2)). A study on variations in the properties of Cottonseed. *IRACST – Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ)*.
- 3 Dikio, E., Nelana, S., Isabirye, D., & Ebenso, E. (2012). Density, Dynamic Viscosity and Derived Properties of Binary Mixtures of Methanol, Ethanol, n-Propanol, and n-Butanol with Pyridine at T = (293.15, 303.15, 313.15 and 323.15) K. *International Journal of electrochemical science*, 11101 - 11122.
- 4 Dwivedi, K., & Tripathi, I. (s.f.). Viscosities of binary liquid systems: Prediction and correlation. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry*.
- 5 Fraser, R., Eisenklam, P., Dombrowski, N., & Hasson, D. (1962). Drop formation from rapidly moving liquid sheets. *AIChE Journal*, 672–680.
- 6 Freitas, S., Pratas, M., Ceriani, R., Lima, Á., & Coutinho, J. (2011 (Vol. 25)). Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. *Energy Fuels*, 352–358.
- 7 Glassman, I., & Yetter, R. (2008). *Combustion*. San Diego (California, USA): Elsevier.
- 8 Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Fernández-Rodríguez, D., & Patiño-Camino, R. (2017). Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel. *Elsevier*.
- 9 Lefebvre, A. (1983). *Gas Turbine Combustion*. West Lafayette (Indiana): McGraw-Hill.
- 10 Mesquita, F., Feitosa, F., do Carmo, F., de Santiago-Aguiar, R., & de Sant’Ana, H. (2012 (Vol. 29, No. 03)). Viscosities and viscosity deviations of binary mixtures of biodiesel + petrodiesel (or n-hexadecane) at different temperature. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 653 - 664.
- 11 Odgers, J., & Kretschmer, D. (1986). *Gas turbine fuels and their influence on combustion*. Hampshire (UK): Abacus Press.
- 12 Praveen Babu, C., Pavan Kumar, G., & Samatha, K. (2015 (Vol. 76)). Comparison of Experimental Viscosities by Theoretically for 1-bromopropane in Chlorobenzene Mixture at (303.15, 308.15, 313.15 and 318.15) K. *International Journal of Advanced Science and Technology*, 27-34.
- 13 Rizk, N., & Lefebvre, A. (1980 (Vol. 102)). Influence of liquid film thickness on airblast atomization. *J. Eng. Power*, 706-710.
- 14 Zhmud, B. (2014 (No. 93)). Viscosity blending equations. *Lube-Tech*.
- 15 Zöldy, M., Emöd, I., & Oláh, Z. (s.f.). Lubrication and viscosity of the bioethanolbiodiesel. *Budapest University of Technology and Economics*.