

Energía 1 - Combustión

Notas del curso 2022

Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial
Facultad de Ingeniería
Universidad de la República

Material teórico guía para la Unidad Curricular ***Energía 1 - Combustión*** de la **Facultad de Ingeniería** de la **Udelar**. Este material fue desarrollado por los docentes con la finalidad de servir de apoyo para el seguimiento del curso por parte de los estudiantes. El mismo está en continuo desarrollo y puede contener errores involuntarios. En caso de identificar algún error los docentes del curso le agradecen hacer llegar la notificación del mismo, así como comentarios y sugerencias de como mejorar este material.

Índice general

1. Conceptos fundamentales	5
1.1. Combustión	5
1.2. Combustibles	7
1.2.1. Clasificación de combustibles	7
1.3. Caracterización de Combustibles	8
1.3.1. Composición elemental (o última)	8
1.3.2. Humedad total	12
1.3.3. Análisis próximo (o inmediato)	14
1.3.4. Poder calorífico	16
1.3.5. Límites de inflamabilidad	16
1.3.6. Energía de ignición	16
1.3.7. Temperatura de autoignición	17
1.3.8. Temperatura de fusión de cenizas	17
1.3.9. Degradación térmica	17
1.3.10. Propiedades físicas	19
1.4. Unidad básica del combustible (o base del combustible)	19
2. Reacción de combustión	23
2.1. La reacción de combustión	23
2.1.1. Reactivos	23
2.1.2. Productos de combustión	24
2.1.3. Expresión general de combustión	25
2.1.4. Balance de masa en la reacción química	26
2.1.5. Balance de masa general	27
2.2. Combustión estequiométrica	29
2.3. Combustión completa con exceso	30
2.3.1. Exceso	30
2.3.2. Riqueza y Dilución	31
2.4. Combustiones consecutivas	32
2.5. Humos	34
2.5.1. Composición molar (o volumétrica) de humos	34
2.5.2. Variación de la composición de humos con el Exceso	36
2.5.3. Analizadores de gases	37
2.5.4. Cálculo de exceso a partir de análisis de humos	42
2.6. Ostwald Bunte	43
2.6.1. Combustión de Ostwald Bunte	43
2.6.2. Aplicaciones de Ostwald-Bunte	51

3. Termodinámica de la combustión	59
3.1. Balance de energía	59
3.1.1. Primera ley de la termodinámica	59
3.1.2. Breve repaso de propiedades termodinámicas	60
3.1.3. Poder calorífico	65
3.1.4. Balances de energía con entalpía de formación.	75
3.2. Equilibrio químico	79
3.2.1. Tercera ley de la termodinámica	80
3.2.2. Aplicación de la segunda ley de la termodinámica al equilibrio químico	81
3.3. Temperatura de llama adiabática	88
3.3.1. Temperatura de llama adiabática ideal y real	91
4. Elementos de teoría de la combustión	93
4.1. Llama de pre-mezcla	93
4.1.1. Límites de inflamabilidad	93
4.2. Combustión de sólidos	100
4.2.1. Modelo de etapas secuenciales	100
4.2.2. Modelo de etapas simultáneas	104
Bibliografía	105
Anexos	108
A. Caracterización	109
A.1. Composición elemental	109
A.2. Humedad en combustibles sólidos	110
A.3. Composición próxima	110
B. Propiedades	111
B.1. Poder calorífico	111
B.2. Entalpía de formación	113
B.3. Polinomios de entalía sensible	114
B.4. Entropía absoluta	115
B.5. Límites de inflamabilidad	116
C. Temperaturas particulares	117
C.1. Temperaturas características	117
C.2. Temperatura de fusión de cenizas	118
D. Equilibrio químico	119
D.1. Constantes de equilibrio químico	120

Capítulo 1

Conceptos fundamentales

1.1. Combustión

La combustión es una reacción química de oxidación, durante la cual se oxida un combustible con un oxidante (usualmente oxígeno presente en el aire) y se libera gran cantidad de energía (reacción exotérmica). Se trata de una reacción muy rápida, caracterizada por un cambio energético que se manifiesta en forma de calor y generalmente emisión de luz, ya sea como incandescencia o llama [1–3]. Se dice que la combustión es auto-sustentada cuando el calor liberado en la reacción exotérmica causa la ignición del resto del combustible en ausencia de la fuente de ignición original [3]. La importancia de la combustión puede verse debido a que transforma la energía almacenada en los enlaces químicos de los combustibles en calor, el cual puede ser utilizado de muchísimas formas [2].

Para que ocurra la combustión se necesita;

- una mezcla de combustible y comburente (en determinadas proporciones)
- temperatura suficiente para que ocurra la ignición de la mezcla (energía de ignición)
- tiempo para que trascurren las reacciones
- desarrollo de reacciones en cadena

La turbulencia favorece la mezcla entre el combustible y el comburente, por lo cual mejora el desempeño de la combustión.

La reacción de combustión, en la gran mayoría de los casos, ocurre cuando el combustible y el comburente se encuentran en estado gaseoso, por lo que se produce una reacción gas-gas. Para el caso de combustibles líquidos, éstos se deben evaporar previamente y luego la combustión se da en fase gaseosa, por lo que no puede darse nunca la combustión con el combustible en estado líquido. Sí puede darse la combustión sólido-gas, cuando se tiene carbono como combustible sólido, como el caso del hollín por ejemplo. Cuando se tienen combustibles sólidos en general, éstos se queman parte en fase gaseosa, luego de una volatilización del mismo, y parte en fase sólida, como se estudiará más adelante. Es por esto que es más fácil obtener una mezcla combustible-comburente adecuada cuando se tienen combustibles gaseosos, lo cual se traduce en que la combustión de combustibles gaseosos se da con mayor facilidad respecto a los líquidos y sólidos.

Algunos autores hacen referencia a la necesidad de cuatro factores para la existencia sostenida de la combustión, denominándolo tetraedro de la combustión. Estos factores o componentes son el combustible, el comburente, el calor y las reacciones químicas en cadena [3]. La falta de uno de estos factores hace que la reacción no ocurra o no se propague. La lógica de extinción de incendios se basa en la eliminación de uno o varios de estos factores.

La reacción de combustión es un proceso complejo, compuesto por un gran número de reacciones intermedias o elementales, a través de un proceso de reacción en cadena. Estas reacciones dependen principalmente del combustible y del comburente empleados [4]. En general, para evaluar sistemas desde el punto de vista energético, se puede expresar la reacción de combustión como una única ecuación global, donde se indican los elementos iniciales y finales del proceso, de la siguiente manera:



Veamos algunos ejemplos de combustiones elementales. Considérese primero la combustión del carbono con el oxígeno:



Esta ecuación expresa que 1 kmol de carbono reacciona con 1 kmol de oxígeno para formar 1 kmol de dióxido de carbono, liberando calor. Esto también significa que 12 kg de C reaccionan con 32 kg de O_2 para formar 44 kg de CO_2 (según las respectivas masas molares). Todas las sustancias iniciales que existen antes de la reacción de combustión se llaman *reactivos*, y las sustancias que resultan del proceso se llaman *productos*.



Dentro de los *reactivos*, el que se oxida es el combustible y el que se reduce el oxidante, en el ejemplo 1.2, éstos son el carbono y el oxígeno respectivamente.

Nótese que este tipo de reacciones se dan mediante la interacción física entre las moléculas, por lo tanto los coeficientes de estas reacciones siempre valen *uno*.

La combustión del hidrógeno molecular es la siguiente:



En este caso, 1 kmol de hidrógeno molecular reacciona con 0.5 kmol de oxígeno molecular para formar 1 kmol de agua, liberando calor. Lo que ocurre físicamente es la colisión de una molécula de H_2 con un oxígeno atómico, O , formándose una molécula de H_2O .

Cuando se quema un combustible hidrocarburo, el carbono y el hidrógeno que lo componen se oxidan. Considérese la combustión del metano como un ejemplo.



En este caso los productos de combustión son dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). El agua puede estar en las fases de vapor, líquido o sólido, dependiendo de la temperatura y presión de los productos de combustión.

Dicho de otra forma el proceso de combustión se puede entender como la rotura de todos los enlaces de las moléculas que componen los reactivos (con su correspondiente liberación de energía) y la recombinación de estos átomos en moléculas más estables (con su correspondiente absorción de energía). El resultado es una composición nueva de moléculas en los productos y una liberación de energía correspondiente a la diferencia entre la energía liberada en la separación de los átomos y la absorbida en la recombinación.

1.2. Combustibles

Se considera como combustible a cualquier sustancia capaz de liberar energía mediante la re-combinación de sus átomos debido a una reacción química con otra sustancia (oxidante). La energía que se libera en la reacción de combustión depende de cada combustible y se considera como una energía química (potencial). Básicamente cualquier sustancia capaz de ser quemada puede ser considerada combustible.

La mayoría de los combustibles son orgánicos, lo cuál significa que su composición está basada en carbono, y además pueden contener otros elementos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en diversas proporciones. También pueden presentar, en menor medida, contenido de azufre. En general, el azufre contribuye poco a la energía liberada pero es una causa importante de problemas de contaminación y corrosión. Ejemplos de combustibles orgánicos son maderas, gasolinas, alcoholes y gas natural. Los combustibles inorgánicos no contienen carbono y están compuestos por metales combustibles como magnesio o sodio [3].

Es evidente que no todas las sustancias orgánicas, a pesar de ser combustibles, son aptas para emplearlas como tales, tanto por estar destinadas a usos más adecuados, como alimentación por ejemplo, o por las altas temperaturas que requerirían para su ignición, o por generar residuos tóxicos.

Una de las características químicas más notables del carbono es su capacidad para estructurar compuestos, pues se asocia a otros átomos de carbono por medio de enlaces covalentes, compartiendo sus valencias restantes con otros elementos entre los cuales el hidrógeno es él que se encuentra con mayor frecuencia.

1.2.1. Clasificación de combustibles

Los combustibles se pueden clasificar por su estado de agregación en *sólidos, líquidos y gaseosos*, o por su obtención en *naturales y elaborados* o bien por su calidad de *fungibles o renovables*. En la Tabla 1.1 se presentan algunos ejemplos de combustibles según estas clasificaciones.

Tabla 1.1: Clasificación de los combustibles

	SÓLIDOS	LÍQUIDOS	GASEOSOS
Naturales	Biomasa Carbón mineral	Petróleo	Gas Natural
Elaborados	Coke de carbón, Carbón vegetal Briquetas y pellets	Destilados de petróleo	Gas licuado de petróleo Gas de síntesis
Renovables	Carbón vegetal Biomasa	Etanol y biodiesel	Biogas Gas de síntesis
Fungibles	Carbón mineral	Destilados de petróleo	Gas Licuado de petróleo Gas Natural

La mayoría de los combustibles orgánicos conocidos, están compuestos por carbono e hidrógeno, por lo cual son llamados hidrocarburos. En particular, gran parte de los combustibles fósiles son hidrocarburos.

Los combustibles líquidos, obtenidos mediante la destilación del petróleo crudo, son una mezcla de diversos hidrocarburos. En el proceso de destilación, las gasolinas se obtienen primero por ser más volátiles mientras que el fuel-oil por ejemplo es un derivado más pesado que se obtiene en la etapa final de la destilación.

Otros hidrocarburos importantes son el gas natural, que se extrae de yacimientos (pozos de gas natural o de petróleo ricos en gas natural) y está compuesto principalmente por metano, o el gas licuado de petróleo (GLP), que es un subproducto de la destilación del petróleo o del procesamiento del gas natural.

El carbón mineral también es un combustible fósil, con carbono como principal constituyente.

Por otro lado, se considera biomasa a cualquier material proveniente, directa o indirectamente, de reacciones de fotosíntesis a corto plazo [5]. Si bien no hay una definición aceptada de forma general, se puede definir como toda materia orgánica no fósil y biodegradable proveniente de plantas, animales o microorganismos. Ejemplos de biomasa son maderas, residuos forestales, residuos agrarios y agroindustriales (cáscaras de arroz, rastrojos cerealeros, bagazo de caña, etc.), residuos urbanos, residuos animales, residuos orgánicos industriales y orgánicos biodegradables. La biomasa también incluye los gases y líquidos generados en la descomposición de la materia orgánica. El término biomasa engloba las especies biológicas vivas o que estuvieron vivas recientemente, las cuales pueden ser utilizadas como combustible o en la industria química [6, 7].

Además, a partir de ciertas biomásas se pueden elaborar biocombustibles, como biodiesel (a partir de plantas de girasol o soja) o etanol (a partir de caña de azúcar por ejemplo), o gas de síntesis mediante un proceso de gasificación.

1.3. Caracterización de Combustibles

La caracterización de las propiedades físicas, químicas, térmicas y fluidodinámicas de un combustible es el primer, y más importante, paso en la investigación de las aplicaciones del mismo, mediante las cuales son determinadas la calidad del combustible, las aplicaciones potenciales, sus limitaciones y el impacto ambiental relacionado con su uso. Las características (o propiedades) básicas a tener en cuenta son su composición elemental (o última), composición inmediata (o próxima), contenido de humedad y poder calorífico. Otras características, más relevantes para la adecuación tecnológica son la densidad, porosidad, viscosidad, límites de inflamabilidad, temperatura de ignición, termogravimetría (degradación térmica), temperatura de fusión de cenizas, índice de octano y cetano, etc.

1.3.1. Composición elemental (o última)

La composición elemental es la característica técnica más importante de un combustible, siendo la base para el análisis de los procesos de combustión, tales como el cálculo del flujo másico de aire, composición y entalpía de los humos, estudio del impacto ambiental y desgaste de equipos. También es posible estimar otras características de los combustibles, como el poder calorífico, a partir de la composición elemental mediante ecuaciones empíricas.

Los principales elementos que componen los combustibles son el carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S)¹. La composición elemental puede ser expresada como porcentaje en masa o mediante la estructura molecular. Los combustibles gaseosos generalmente se expresan mediante su fórmula química y en porcentajes volumétricos (o molares) de mezclas gaseosas en condiciones normales de temperatura y presión. Para los combustibles sólidos, lo más habitual es expresar su composición como porcentaje másico de cada componente referida a un kilogramo de combustible. En el caso de los combustibles líquidos, pueden ser encontrados de ambas formas, como fracción másica de cada componente o mediante su fórmula química. La composición elemental de los combustibles se determina por medio del análisis elemental (o análisis último). A continuación se presentan algunos ejemplos de combustibles básicos con su composición.

¹En los casos donde el combustible tiene humedad, la misma no está contemplada dentro de los valores de H y O determinados en el análisis elemental

Hidrocarburos

La estructura molecular de los hidrocarburos consiste en un cadena principal de átomos de carbono con átomos de hidrógeno enlazados. Estos se identifican debido a su estructura molecular, más precisamente según el número de carbonos que tiene la molécula y como es el enlace *carbono-carbono* [4]. La composición elemental de los hidrocarburos se describe mediante su fórmula química como se describe a continuación.

Alcanos Son combustibles saturados (no tienen doble enlace), cada una de las valencias del carbono está combinada, no tiene electrones libres. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} .

Metano: CH_4

Etano: C_2H_6

Propano: C_3H_8

Butano: C_4H_{10}

Pentano: C_5H_{12}

Los hidrocarburos más livianos, hasta el Butano, se encuentran en estado gaseoso a temperatura y presión ambiente. A partir del Pentano, para las mismas condiciones, se encuentran en estado líquido. Al trabajar con el etano por ejemplo, cada 1 kmol de etano está compuesto por 2 kmol de átomos de *carbono* y 6 kmol de átomos de *hidrógeno*.

Alquenos Tienen un solo doble enlace, se dice que tienen una insaturación. Estos pueden tener cadenas ramificadas (isomerías). La fórmula general es C_nH_{2n}

Eteno: C_2H_4

Propeno: C_3H_6

Buteno: C_4H_8

Penteno: C_5H_{10}

Hexeno: C_6H_{12}

Alquinos Estos hidrocarburos tiene un enlace triple y su fórmula general es C_nH_{2n-2}

Cicloalcanos Tienen enlaces simples pero forman anillos cerrados. Su fórmula general es C_nH_{2n}

Cicloalquenos con doble enlace Tienen enlaces de carbono formando anillos cerrados con un doble enlace. Su fórmula global es C_nH_{2n-2}

En la figura 1.1 se presentan diferentes ejemplos de esquemas de distribución atómica de hidrocarburos donde se pueden apreciar las diferencias en los enlaces $C - C$.

Combustibles gaseosos

Como se mencionó anteriormente, la composición elemental de los combustibles gaseosos se suele expresar mediante la fracción volumétrica (o molar) de los gases y las fórmulas químicas que lo componen.

Por ejemplo el Gas Natural, el cual es una mezcla gaseosa principalmente de hidrocarburos, constituida en su gran mayoría por metano, pero comúnmente incluye cantidades variables de otros alcanos livianos y a veces porcentajes de CO_2 , N_2 y/o ácido sulfhídrico. En la tabla 1.2 se presenta la composición típica del gas natural.

La empresa Montevideo Gas, que distribuye este combustible dentro de Montevideo, establece una composición del Gas Natural, la cual puede variar con el tiempo dependiendo, entre otros factores, del pozo de donde se extrajo y el tratamiento que se le haya realizado.

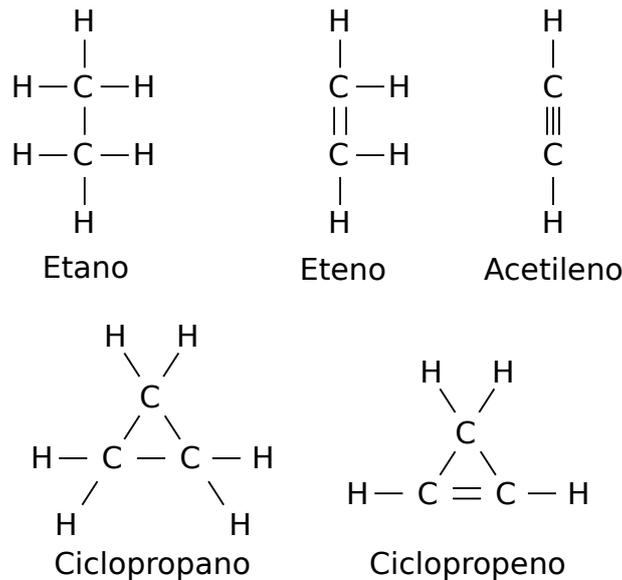
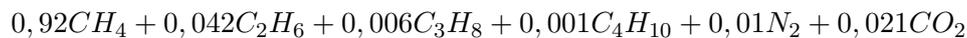


Figura 1.1: Ejemplos de esquemas de hidrocarburos

- Metano (CH_4) = 92,0 %
- Etano (C_2H_6) = 4,2 %
- Propano (C_3H_8) = 0,6 %
- Butano (C_4H_{10}) = 0,1 %
- Nitrógeno (N_2) = 1,0 %
- Dióxido de carbono (CO_2) = 2,1 %

Esto significa que 1 kmol de Gas Natural está compuesto por 0,92 kmol de Metano, 0,042 kmol de Etano y así sucesivamente. Por lo tanto, 1 kmol de este combustible puede ser expresado como:



Otro ejemplo de combustible gaseoso es el gas licuado de petróleo (GLP) o supergas, el cual idealmente está compuesto por 40 % de Propano y 60 % de Butano. La expresión de 1 kmol de GLP sería:

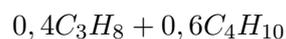


Tabla 1.2: Composición elemental del Gas Natural (% en volumen)

Metano (CH_4)	79-97
Etano (C_2H_6)	0,1-11,4
Propano (C_3H_8)	0,1-3,7
Butano (C_4H_{10})	<0,7
Nitrógeno (N_2)	0,5-6,5
Dióxido de carbono (CO_2)	<1,5

Combustibles líquidos

Las composiciones elementales de los líquidos pueden ser encontradas como fracción molar de sustancias con formulas químicas conocidas, o como fracción másica de cada elemento.

El petróleo, por ejemplo, es una mezcla de varios hidrocarburos de diversos pesos moleculares y otros compuestos orgánicos, generalmente insoluble en agua. La composición típica del petróleo se presenta en la tabla 1.3, donde la fracción principal es el carbono (con valores que alcanzan el 85 %), seguido de hidrógeno (con valores que pueden alcanzar el 15 %) y trazas de nitrógeno, azufre y diversos minerales. Al igual que para el gas natural su composición depende fuertemente del yacimiento donde se extrae.

Tabla 1.3: Composición elemental del Petróleo (% en masa)

Carbón (C)	83-85
Hidrógeno (H)	10-14
Oxígeno (O)	0,05-1,5
Nitrógeno (N)	0,1-2,0
Azufre (S)	0,05-6,0
Minerales	<0,1

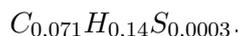
El resultado del análisis último de un fuel oil, derivado de petróleo, puede expresarse en fracciones másicas como $C = 85\%$, $H = 14\%$, $S = 1\%$, lo cual quiere decir;

- $C.$ 0,85 kg $_C$ /kg $_{Fuel}$
- $H.$ 0,14 kg $_H$ /kg $_{Fuel}$
- $S.$ 0,01 kg $_S$ /kg $_{Fuel}$

A partir de los pesos moleculares de cada elemento (kg/kmol) se puede determinar la composición molar de cada elemento, por kilogramo de combustible.

- $C.$ $\frac{0,85}{12} = 0,071$ kmol $_C$ /kg $_{Fuel}$
- $H.$ $\frac{0,14}{1} = 0,14$ kmol $_H$ /kg $_{Fuel}$
- $S.$ $\frac{0,01}{32} = 0,0003$ kmol $_S$ /kg $_{Fuel}$

Por lo tanto, la composición elemental de 1 kg de fuel oil se puede expresar en función de los kmoles de cada elemento, lo cual puede ser considerado como una molécula ficticia del combustible:



Nótese que el peso molecular de esta molécula ficticia vale uno. Ejemplo

$$PM = \frac{0,85}{12}12 + \frac{0,14}{1}1 + \frac{0,01}{32}32 = 1 \quad (1.6)$$

A veces, por conveniencia y aproximación, se trata a ciertos combustibles líquidos mediante una forma molecular conocida, por lo que trabaja con 1 kmol de combustible (y no con 1 kg como cuando se tienen las fracciones másicas). Ejemplos de esto puede ser la gasolina que se aproxima al iso-octano (C_8H_{18}), diésel al dodecano ($C_{12}H_{26}$) o metanol al alcohol metílico (CH_3OH).

Combustibles sólidos

Para el caso de los combustibles sólidos, debido a la imposibilidad de conocer la composición molecular de estos, se trabaja con las fracciones másicas de cada elemento que lo compone. Los ejemplos más comunes de combustibles sólidos son las biomásas (o sus derivados) y carbones minerales. En la tabla 1.4 se presenta la composición discriminando cada elemento atómico que la compone (composición elemental), en porcentaje másico de algunas biomásas frecuentemente utilizadas como combustible.

Tabla 1.4: Composición elemental de Biomásas (% en masa)

Biomasa	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
Madera Eucalipto	49,0	5,9	44,0	0,3	0,01
Madera de Pino	49,3	6,0	44,4	0,06	0,03
Bagazo de Caña	44,8	5,4	39,6	0,4	0,01
Cascara de Arroz	41,0	5,9	35,9	0,4	0,02

Dividiendo el porcentaje másico de cada elemento por el peso molecular del mismo, al igual que se hizo para el ejemplo del fuel oil, se puede determinar la composición en $\text{kmol}_{\text{elemento}}/\text{kg}_{\text{fuel}}$ de cada elemento atómico que compone el combustible.

Veamos como quedaría para la madera de Eucalipto según la composición másica de la tabla 1.4.

- *C.* $\frac{0,49}{12} = 0,04083 \text{ kmol}_C/\text{kg}_{\text{Fuel}}$
- *H.* $\frac{0,059}{1} = 0,059 \text{ kmol}_H/\text{kg}_{\text{Fuel}}$
- *O.* $\frac{0,44}{16} = 0,0275 \text{ kmol}_O/\text{kg}_{\text{Fuel}}$
- *N.* $\frac{0,003}{14} = 0,00021 \text{ kmol}_N/\text{kg}_{\text{Fuel}}$
- *S.* $\frac{0,0001}{32} \approx 0 \text{ kmol}_S/\text{kg}_{\text{Fuel}}$

De este modo, la composición elemental de 1 kg de combustible, expresada en kmol de cada elemento, es:

$$C_{0,04083}H_{0,059}O_{0,0275}N_{0,00021}$$

De forma genérica, para un combustible del cual se conoce su composición elemental en fracción másica; $A = (\%C)$, $B = (\%H)$, $C = (\%O)$, $D = (\%N)$, $E = (\%S)$.

Se definen $a = \frac{A}{100}$, $b = \frac{B}{100}$, $c = \frac{C}{100}$, $d = \frac{D}{100}$, $e = \frac{E}{100}$, como los kilogramos de cada elemento por kilogramo de combustible.

Para resolver la combustión, es usual expresar una molécula de 1 kg de combustible de la siguiente forma:

$$C_{\frac{a}{12}}H_{\frac{b}{1}}O_{\frac{c}{16}}N_{\frac{d}{14}}S_{\frac{e}{32}}$$

1.3.2. Humedad total

La presencia de humedad en los combustibles generalmente es despreciable en líquidos y gases², pero puede tener gran influencia en combustibles sólidos, donde puede representar desde 10 % hasta 80 % en masa. El contenido de agua influye directamente en la combustión y en el volumen de gases producidos por unidad de energía. Cuando el contenido de humedad es muy

²Si el combustible gaseoso es proveniente de la gasificación de un combustible sólido o de la destilación de un fermentado, su contenido de humedad no es despreciable.

elevado pueden ocurrir problemas durante la combustión, en la ignición y provoca una reducción de la temperatura de combustión. Además, si la humedad es muy elevada, es necesaria una mayor cantidad de combustible para una aplicación dada, lo que genera una mayor cantidad de gases derivando en un aumento de las dimensiones de los equipos [5]. La humedad en los combustibles sólidos también influye en su manipulación y en los costos de la logística del transporte y pretratamiento del mismo (como chipeado por ejemplo).

La humedad total es el primer análisis que se le realiza a un combustible sólido. Una vez obtenida una muestra de combustible, la cual debe ser tomada de forma que sea representativa del total, ésta se seca en una estufa hasta evaporar completamente el agua, como se muestra en la Figura 1.2. Cuantificando la masa del combustible antes y después de ser secado se determina la humedad del mismo (W). La temperatura del secado ronda los 105°C , y el ensayo puede durar desde algunas horas hasta 24hs. El valor de humedad obtenido representa la humedad *in natura* del combustible, en las condiciones en que estaba cuando se extrajo la muestra.



Figura 1.2: Ensayo de Humedad Total de rastrojo de Soja

Luego del secado, la muestra se tritura en molinos para luego realizar el resto de los análisis. Al estar en contacto con el ambiente, el combustible vuelve a humedecerse hasta alcanzar un equilibrio con el ambiente, lo cual debe considerarse para los siguientes análisis.

También existen sensores de humedad para determinar *in situ* el contenido de agua de un sólido, de forma rápida y sin la necesidad de realizar un análisis de laboratorio. Debido a su simpleza y forma de operación, los resultados obtenidos son aproximados. En la Figura 1.3 se muestra una fotografía de este tipo de sensores de humedad.



Figura 1.3: Sensor de humedad *in situ*.

1.3.3. Análisis próximo (o inmediato)

La composición inmediata, para combustibles sólidos, hace referencia a los porcentajes en masa de los volátiles (V), carbono fijo (CF) y cenizas (Ash)³, que componen el combustible. A priori las cenizas son la componente de mayor interés, principalmente para evaluar las limitaciones tecnológicas para la quema de dicho combustible, pero también para realizar balances térmicos. El contenido de carbono fijo y materia volátil es de interés al momento de diseñar los sistemas de combustión. Más adelante, en el estudio de la combustión de sólidos, se profundizará en estos conceptos y su participación en el proceso de combustión. En el análisis próximo también se determina la humedad de equilibrio del combustible con el ambiente (W^*).

Volátiles

Los volátiles, son los gases generados en la pirólisis del combustible⁴. Estos representan la mayor fracción másica en biomasa, donde pueden llegar hasta 90 % de la masa de combustible seco. La cantidad de volátiles influye en la degradación térmica del combustible, en el desempeño de la combustión, facilidad para su ignición. El tipo y cantidad de gases generados depende del tamaño de partícula, temperatura y tasa de calentamiento durante la pirólisis. Las biomasa generalmente tienen un elevado contenido de volátiles, lo que hace fácil su ignición. Los volátiles pueden ser subdivididos en gases como hidrocarburos livianos, monóxido de carbono, hidrógeno y alquitranes. La cantidad de materia devolatilizada durante la pirólisis está relacionada con el contenido elemental de C , H y O . Cuanto mayor sea la razón entre H y C , mayor es el contenido de volátiles, y éste a su vez disminuye cuanto mayor sea la razón entre O y C [5,8].

Carbono fijo

En la pirólisis se generan los volátiles que escapan de la biomasa, quedando en estado sólido solamente el carbono fijo (o matriz carbonosa) y las cenizas (estas últimas forman la parte inorgánica del combustible). Por lo tanto, el carbono fijo es combustible sólido, el cual reaccionará con el oxígeno en su estado sólido, siendo esta la única reacción sólido-gas.

Cenizas

Las cenizas son la parte inorgánica de un combustible que queda al final de la combustión completa del mismo. En las biomasa, las cenizas provienen de dos fuentes diferentes, una que es inherente a la biomasa y otra debido a que se adhiere tierra, polvo, piedras y otras impurezas en las diferentes etapas de manipulación de la misma [6,8]. Los principales elementos que contribuyen a la formación de cenizas en biomasa son Si , Ca , Mg , K , Na y P [5].

Las cenizas afectan el desempeño de los equipos industriales que involucran combustión de sólidos, por lo tanto estas deben ser eliminadas periódicamente. Las cenizas son las causantes de la corrosión en los tubos de las calderas, o formación de slagging y fouling.

- **Slagging** o escoria es la formación de depósitos fundidos, parcialmente resolidificados en las paredes del horno y otras superficies expuestas al calor radiante. La escoria también puede extenderse a la superficie convectiva si las temperaturas del gas permanecen elevadas.
- **Fouling** o incrustación se define como la formación de depósitos ligados a alta temperatura en las superficies que absorben el calor por convección, como los sobrecalentadores y recalentadores, que no están expuestos al calor radiante. En general, las incrustaciones son causadas por la vaporización de elementos inorgánicos volátiles en el combustible durante

³En el texto se utilizará la sigla, Ash , para referirse a las cenizas (por su nombre en inglés).

⁴Más adelante en el texto se presenta una definición clara del proceso de pirólisis.

la combustión. A medida que se absorbe el calor y se reducen las temperaturas en la sección de convección del sistema, los compuestos formados por estos elementos se condensan en las partículas de ceniza y en la superficie de calentamiento, formando un pegamento que inicia una deposición.

Estos sucesos afectan la transferencia de calor y la integridad física del mismo. En algunas aplicaciones donde se emplea gran cantidad de biomasa, la disposición final de las cenizas también es un tema importante a tener en cuenta desde el punto de vista ambiental.

Metodología del análisis próximo

El análisis se realiza con muestras de aproximadamente 2 g de combustible finamente triturado. Las mismas se colocan en crisoles y en una mufla se realizan los ensayos a las correspondientes temperaturas, como se muestra en la Figura 1.4.



Figura 1.4: Ensayo análisis próximo

En una primera instancia, la masa total de la muestra es:

$$M_{Total} = M_{CF} + M_V + M_{Ash} + M_{W^*} \quad (1.7)$$

En una mufla se calienta la muestra a una temperatura de 105°C, con los crisoles destapados, eliminando su humedad. El contenido de humedad de la biomasa por masa de combustible seco se determina como:

$$W^*(\%) = \frac{M_{Total} - M_{Seco}}{M_{Seco}} \times 100 \quad (1.8)$$

El contenido de cenizas se determina quemando toda la materia orgánica y pesando las cenizas resultantes. Esto se realiza aumentando la temperatura de las muestras (previamente secadas) hasta una temperatura de 575°C, hasta que la masa de la muestra sea constante.

$$Ash(\%) = \frac{M_{Ash}}{M_{Seco}} \times 100 \quad (1.9)$$

El porcentaje de volátiles se determina exponiendo a la muestra previamente secada, a una temperatura de 950°C durante 7 minutos con el crisol tapado. Como los volátiles son generados en la pirólisis, la cual es una degradación térmica de la materia en atmósfera inerte, se busca eliminar la materia volátil pero sin dar tiempo para que se quemé el carbono fijo, con el crisol tapado para minimizar la interacción carbono fijo - aire. Por lo tanto, el remanente dentro del crisol es el carbono fijo y las cenizas.

$$V(\%) = \frac{M_{Seco} - M_{CF+Ash}}{M_{Seco}} \times 100 \quad (1.10)$$

El porcentaje de carbono fijo se determina por diferencia.

$$CF(\%) = 100 - (V(\%) + Ash(\%)) \quad (1.11)$$

1.3.4. Poder calorífico

El poder calorífico de un combustible se define como el calor liberado, por unidad de combustible, en una reacción de combustión completa, donde el estado de los productos es igual al estado de los reactivos. Se puede interpretar como la máxima cantidad de energía que puede ser liberada por un combustible.

Debido a la presencia de hidrógeno en la gran mayoría de los combustibles, bajo las condiciones de la definición del poder calorífico, los productos de combustión contienen agua (proveniente de la oxidación del H_2) y la misma puede estar en estado líquido o gaseoso. Dependiendo del estado de agregación del agua, varía la cantidad de calor liberado. Por lo tanto, se definen dos tipos de poder calorífico, superior e inferior, dependiendo si el agua se encuentra en estado líquido o gaseoso respectivamente.

El poder calorífico es una propiedad de los combustibles que en general se determina experimentalmente y más adelante será utilizado para realizar balances de energía a los sistemas reactivos.

1.3.5. Límites de inflamabilidad

Como se mencionó anteriormente, a excepción del carbono sólido, el resto de las reacciones ocurre cuando el combustible y el comburente se encuentran en fase gaseosa y bajo una mezcla en determinadas proporciones. Esto quiere decir que en mezclas muy ricas o muy pobres en combustible, la llama no es capaz de propagarse. Por lo tanto, existe una cantidad máxima y mínima de combustible en la mezcla para que la combustión evolucione. Estos dos puntos hacen referencia a los límites de inflamabilidad y generalmente se expresan como porcentaje volumétrico de combustible en la mezcla [9].

LSI: Límite Superior de Inflamabilidad. Fracción volumétrica máxima de combustible en la mezcla aire-combustible para que se produzca la combustión.

LII: Límite Inferior de Inflamabilidad. Fracción volumétrica mínima de combustible en la mezcla aire-combustible para que se produzca la combustión.

Más adelante, en la sección 4.1.1, se presenta cómo se determinan estos límites, cómo varían con la temperatura y presión, cómo influye la incorporación de otros gases inertes en la mezcla y ejemplos de combustibles elementales.

1.3.6. Energía de ignición

Para que se produzca la reacción de combustión, la mezcla de combustible y comburente debe alcanzar una temperatura mínima necesaria. Se le llama energía de ignición a la energía que se debe suministrar a un determinado volumen de mezcla para que comience la reacción. Una vez iniciada la combustión, esta se sostiene aunque la fuente de ignición se retire. A la fuente externa de energía se la denomina piloto. El encendido por piloto se puede lograr utilizando una chispa, una llama piloto, una resistencia eléctrica (bujía de incandescencia), fricción o cualquier fuente caliente suficientemente.

1.3.7. Temperatura de autoignición

En una mezcla de combustible y comburente, las reacciones químicas dependen de la temperatura, incluso a bajas temperaturas donde las reacciones son muy lentas. Si el calor generado por las reacciones es menor a las pérdidas de calor hacia los alrededores, entonces no hay ignición. Por otro lado, si la temperatura de la mezcla es suficientemente elevada como para que el calor generado sea mayor que las pérdidas de calor, ocurre el proceso de autoignición (ignición espontánea).

El fenómeno de autoignición es de particular interés en los motores de combustión interna y en los sistemas de prevención de incendios.

1.3.8. Temperatura de fusión de cenizas

Las cenizas son el material inorgánico residuo de la combustión, afecta negativamente a la transferencia de calor y a la integridad de los equipos. Una de las propiedades más importantes de las cenizas, además de su composición elemental, es la temperatura de fusión de las mismas. Al ser una mezcla de óxidos, las cenizas no tienen una única temperatura de cambio de fase, si no que existe un rango de temperaturas en el cual las mismas se funden. Siempre es deseable una temperatura de fusión elevada para minimizar la influencia de las cenizas en el sistema. Uno de los métodos para determinar dicho rango de temperaturas es el test del cono. Que consiste en realizar una probeta de ceniza en forma de cono, exponerla a un calentamiento controlado e identificar las temperaturas que se relacionan con una evolución geométrica, caracterizada según la norma ISO 540⁵. Para dicho análisis se cuantifican las temperaturas para cuatro estados diferentes [10]:

- T_{DT} , temperatura inicial de deformación.
- T_{ST} , temperatura de esfera.
- T_{HT} , temperatura de semiesfera.
- T_{FT} , temperatura de fluidización.

El Ca y Mg normalmente incrementan la temperatura de fusión de cenizas. Por otro lado, el K y Na la disminuyen [5]. Valores altos de estas temperaturas características, indican buena calidad del combustible, pudiéndose trabajar a mayores temperaturas con menores problemáticas asociadas a las cenizas.

En la figura 1.5 se muestra un ejemplo de la evolución de la forma del cono de cenizas a medida que aumenta la temperatura.

1.3.9. Degradación térmica

La degradación térmica de combustibles sólidos puede ser estudiada por medio de análisis térmicos, en atmósfera oxidante simulan las condiciones de una combustión, mientras que en atmósfera inerte la pirólisis. Los análisis térmicos más utilizados con estos fines son la termogravimetría (TG) y análisis diferenciales [11,12].

Estos análisis estudian variaciones en el combustible a medida que aumenta su temperatura, como por ejemplo la pérdida de masa y la ocurrencia de reacciones exotérmicas y endotérmicas. A partir de estos se puede determinar aspectos importantes de los procesos térmicos como por ejemplo la temperatura de ignición, rangos y picos de temperaturas donde ocurren las reacciones, puede determinarse la composición próxima del combustible, entre otros.

⁵Otras normas equivalentes pueden ser, ASTM D1857 o DIN 51730.

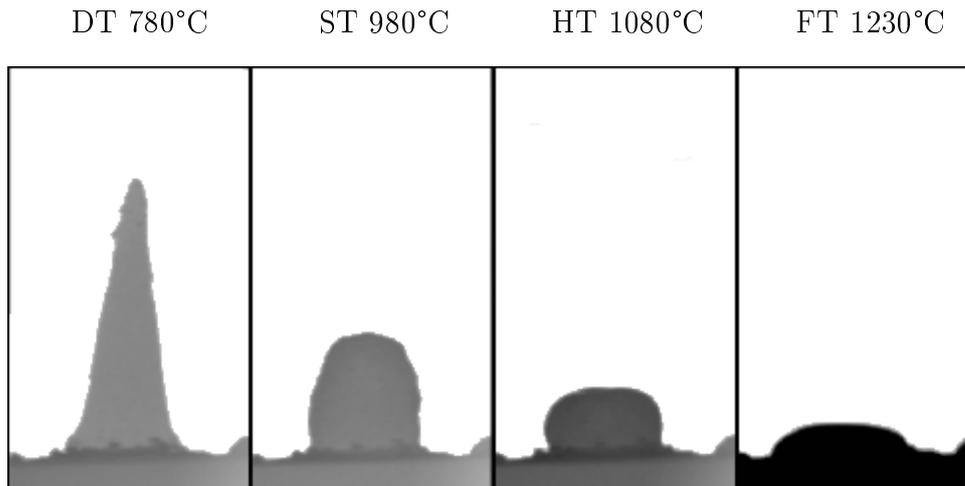


Figura 1.5: Fotografías de la evolución de las cenizas de rastrojo de trigo.

Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es el análisis térmico más utilizado. Se basa en la medición de la pérdida de masa de un material en función de su temperatura, la cual puede ser fija o variar con una tasa de crecimiento constante. Para visualizar dicha pérdida de masa generalmente se grafica la masa (o el porcentaje) en función de la temperatura. Realizando la derivada primera de la termogravimetría (DTG), se pueden observar con mayor claridad puntos característicos, en forma de picos al graficarla. Esto mejora la resolución y facilita la comparación entre mediciones.

Mediante la termogravimetría se pueden determinar algunos aspectos de los procesos térmicos que sufre la biomasa, como por ejemplo la temperatura de autoignición, rangos y picos de temperaturas importantes, temperatura a la cual se da la mayor tasa de volatilización, temperatura final de secado. Además se puede estudiar la cinética de la combustión, determinar la energía de activación y realizar un análisis de la reactividad del material [5,7,8,11,13–15].

La termogravimetría también puede ser utilizada para determinar la composición inmediata del combustible de forma alternativa. Donde, la primera pérdida de masa es debido a la pérdida de humedad, luego, en atmósfera inerte, el residuo que queda luego de los 600°C es ceniza y carbono fijo, y en atmósfera oxidante únicamente ceniza. Por lo tanto se puede determinar la fracción másica de cada uno y por diferencia los volátiles. Generalmente la determinación de la composición próxima con esta metodología presenta algunas diferencias respecto al método tradicional ASTM. Esto es debido a que ambos métodos difieren en la tasa de calentamiento de la muestra, lo cual modifica la formación de volátiles en la pirólisis. Existen diversos estudios que intentan reducir el error entre el método clásico y los métodos a partir de TG [16,17].

Análisis diferenciales

En los procesos térmicos existen modificaciones físicas y químicas que no tienen asociada una pérdida de masa, por lo tanto no pueden ser determinados con la termogravimetría. Para ello, existen dos tipos de análisis similares, el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría espectral diferencial (DSC).

El DTA consiste en calentar simultáneamente la muestra y un material inerte (que no reacciona con la temperatura dentro del rango de análisis) y evaluar la diferencia de temperaturas cuando la muestra sufre alguna reacción endotérmica o exotérmica. Por lo tanto son identificadas las temperaturas a las cuales ocurren dichas reacciones.

DSC es similar, con la salvedad de que tanto la muestra como el material inerte de referencia siempre se encuentran a la misma temperatura y es cuantificado el calor liberado en la reacción exotérmica o demandado en la endotérmica para asegurar que se mantengan a iguales temperaturas ambos materiales.

Mediante estos análisis, además de identificar y cuantificar las reacciones exotérmicas y endotérmicas, se puede determinar la variación de la capacidad calorífica del material en estudio.

1.3.10. Propiedades físicas

Dependiendo del tipo de combustible (sólido, líquido o gaseoso) son de interés diferentes propiedades físicas del mismo. En el caso de los sólidos, las principales propiedades físicas consideradas para materiales particulados son aquellas debidas a su estado granular, dentro de las cuales podemos citar la densidad (específica y del lecho), la porosidad, esfericidad, la distribución granulométrica y la superficie específica, las cuales dependen del método de preparación o acondicionamiento del combustible. Estas propiedades influyen directamente en las tecnologías de quema, en los sistemas de alimentación, en los pretratamientos como el secado, densificación y almacenamiento [8, 18].

Para los combustibles gaseosos y líquidos son relevantes tanto la densidad de los fluidos como su viscosidad.

1.4. Unidad básica del combustible (o base del combustible)

Suele ser incómodo trabajar con magnitudes que están asociadas a la cantidad de combustible, por esta razón se representan por unidad de combustible y se trabaja con relaciones proporcionales a ésta. Comúnmente para referirse a la unidad básica del combustible se utiliza la palabra base.

Cuando el combustible es gaseoso, al igual que en análisis elemental, se suele utilizar como unidad 1 kmol de combustible. En cambio para combustibles sólidos se utiliza 1 kg con diferentes consideraciones, las más utilizadas son,

- Base total (o húmeda).
- Base seca.
- Base seca sin cenizas.

Cabe destacar que, para un combustible dado, el expresar su composición o alguno de sus componentes en una base, sólo implica considerar con respecto a qué se miden dichos valores; si es por cada *1 kg de fuel húmedo* o *1 kg de fuel seco* por ejemplo, lo cual implica que numéricamente cambian los valores (porque se miden desde referencias diferentes), pero físicamente la cantidad de agua es la misma.

En la Figura 1.6 se muestra en forma esquemática la definición de las distintas bases.

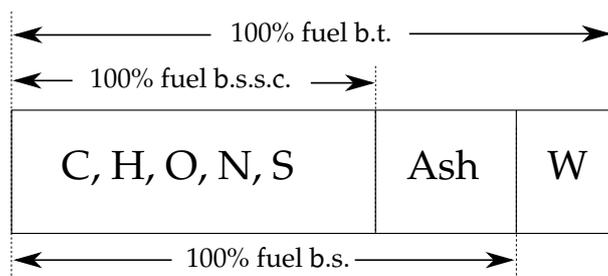


Figura 1.6: bases del combustible

Base total (b.t.)

La base total (o húmeda) hace referencia al estado natural del combustible, o sea, se considera la humedad original del mismo o la humedad con la que se dispone para ser utilizado (M). Por lo tanto, cuando todos los datos se expresan en base total, resulta;

$$A + B + C + D + E + Ash + W = 100\% \quad (1.12)$$

Donde A, B, C, D, E son los porcentajes máxicos de los elementos C, H, O, N y S respectivamente. También pueden expresarse en base total los resultados del análisis próximo;

$$CF + V + W + Ash = 100\% \quad (1.13)$$

Base seca (b.s.)

En la base seca, la composición del combustible es independiente de la humedad y de las condiciones en las que se dispone, por lo tanto puede resultar práctico para ciertos problemas o comparaciones donde se quiere independizar de la humedad. Expresando los parámetros del combustible en base seca, se tiene;

$$A' + B' + C' + D' + E' + Ash' = 100\% \quad (1.14)$$

$$CF' + V' + Ash' = 100\% \quad (1.15)$$

La comilla refiere a que la fracción máxica es calculada por unidad de masa de combustible seco, incluyendo las cenizas.

De las Ecuaciones 1.14 y 1.15, resulta evidente que cuando un combustible tiene humedad y se la considera en base seca, la suma total resulta mayor al 100 %.

Base seca sin cenizas (b.s.s.c)

De la misma forma que puede ser considerado el combustible en base seca, se puede caracterizar además sin cenizas. Por lo tanto, en base seca sin cenizas se cumple;

$$A'' + B'' + C'' + D'' + E'' = 100\% \quad (1.16)$$

$$CF'' + V'' = 100\% \quad (1.17)$$

En este caso la doble comilla refiere a que la fracción máxica es calculada por unidad de masa de combustible seco, sin incluir las cenizas.

Cambios de base

En algunas aplicaciones, es usual conocer la composición del combustible (o algún componente de este) en una base y tener que cambiarlo a otra. A continuación se realizan algunos ejemplos de esto.

- Se tiene como dato la **humedad en base total** $\rightarrow W_{bt} \left[\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg fuel } bt} \right]$

Por definición, y según lo esquematizado en la Figura 1.6, se tendrá la siguiente relación para realizar cambios de base seca a total y viceversa;

$$(1 - W_{bt}) = \left[\frac{\text{kg fuel } bs}{\text{kg fuel } bt} \right] \quad (1.18)$$

A modo de ejemplo, dado $a' \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel \text{ bs}} \right]$ en base seca, para expresarlo en base total se tiene;

$$a \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel \text{ bt}} \right] = a'(1 - W_{bt})$$

Si se quiere pasar el contenido de agua, de base total a base seca, se tendrá con un razonamiento análogo;

$$W_{bs} \left[\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg } fuel \text{ bs}} \right] = W_{bt} \left(\frac{1}{1 - W_{bt}} \right)$$

- Se tiene como dato la **humedad en base seca** $\rightarrow W_{bs} \left[\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg } fuel \text{ bs}} \right]$

Razonando en forma análoga al caso anterior, y según lo esquematizado en la Figura 1.6, se tendrá la siguiente relación para realizar cambios de base seca a total y viceversa;

$$(1 + W_{bs}) = \left[\frac{\text{kg } fuel \text{ bt}}{\text{kg } fuel \text{ bs}} \right] \quad (1.19)$$

Dado $a \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel \text{ bt}} \right]$ en base total, para expresarlo en base seca se tiene (verificar las unidades);

$$a' \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel \text{ bs}} \right] = a(1 + W_{bs})$$

Para pasar el contenido de agua, de base seca a base total, se tiene;

$$W_{bt} \left[\frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg } fuel \text{ bt}} \right] = W_{bs} \left(\frac{1}{1 + W_{bs}} \right)$$

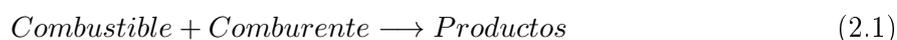
Capítulo 2

Reacción de combustión

El proceso de combustión comprende la oxidación de los componentes del combustible que pueden oxidarse, o sea, combinarse con el oxígeno, y por tanto puede representarse por una ecuación química. Dado que en la combustión los átomos que componen las moléculas de los reactivos se recombinan para formar las moléculas de los productos, la cantidad total de átomos en los reactivos y los productos es la misma, por lo tanto durante la combustión la masa no cambia. De esta manera, el escribir ecuaciones químicas y resolver problemas donde intervienen cantidades de los diversos componentes, involucra básicamente la conservación de la masa de cada elemento¹ [19].

2.1. La reacción de combustión

Según lo visto en la Sección 1.1, la reacción de combustión se puede expresar como una única ecuación global de la siguiente manera:



Una expresión genérica de la reacción puede escribirse como:



Donde A y B son las especies de los reactivos, las cuales se encuentran en las cantidades molares a y b respectivamente; C y D son las especies de los productos, en cantidades c y d .

2.1.1. Reactivos

Los reactivos (lado izquierdo de la reacción de combustión) están compuestos al menos por el combustible y el comburente. Pueden existir otras especies que si bien participan de la combustión, a efectos de la estequiometría pueden ser considerados como inertes.

Combustible

Como se vio anteriormente, el combustible puede ser expresado según su fórmula química, en caso de ser conocida, o mediante la composición elemental en fracción másica (que se obtiene mediante el análisis elemental del combustible).

En los casos donde la fórmula química del mismo es conocida, a efectos de la estequiometría de la combustión, resulta más cómodo trabajar con **1 kmol** de combustible como base. Por otro lado, cuando es conocida la fracción másica de cada elemento, es más cómodo trabajar con **1 kg**.

¹Prestar especial atención a que la conservación es de masa; no se conservan los números de moles entre reactivos y productos

- Fórmula química conocida (1 kmol):



- Fracción másica conocida (1 kg):

$$\frac{C}{12} \frac{a}{1} \frac{H}{1} \frac{b}{16} \frac{O}{14} \frac{c}{32} \frac{N}{14} \frac{d}{32} \frac{S}{32} \frac{e}{32}$$

Comburente

El comburente es la sustancia que se reduce en la combustión, siendo en la gran mayoría de las aplicaciones prácticas el aire, debido a su amplia disponibilidad y bajo costo asociado. Otro comburente utilizado puede ser el oxígeno puro, el cual tiene un mayor costo pero tiene una serie de ventajas asociadas las cuales lo hacen imprescindible para algunas aplicaciones (por ejemplo soldadura con autógena u oxicorte).

La composición molar del aire es aproximadamente 21 % de oxígeno, 78 % de nitrógeno y 1 % de argón. Supondremos que el nitrógeno y el argón no reaccionan químicamente en la combustión; se comportan como gases inertes². En cálculos de combustión donde interviene el aire, el argón y sus restantes componentes en cantidades aún menores, son depreciados y se considera el aire compuesto por 21 % O_2 y 79 % N_2 en volumen, lo cual implica que se tienen $0,21 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol Aire}} \right]$ y $0,79 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol Aire}} \right]$. Visto de otra manera, $0,79/0,21 = 3,76 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol } O_2} \right]$; por cada kmol de O_2 que ingresa con el aire, se tienen 3,76 kmol de N_2 . De este modo, generalmente el aire se expresa por unidad de kmol de O_2 como:

$$(O_2 + 3,76N_2) \tag{2.3}$$

Si bien el aire ambiente siempre contiene humedad, a efectos prácticos, el error en los cálculos por despreciarla resulta extremadamente bajo.

2.1.2. Productos de combustión

En forma general, se denomina productos de combustión a los gases, líquidos volatilizados, sólidos, material particulado y cenizas, resultantes del proceso de combustión [3]. A los productos gaseosos de una combustión se los denomina, en forma genérica, humos.

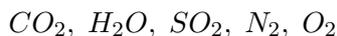
Productos de combustión completa

Una combustión es completa si todos los componentes reactivos del combustible se queman totalmente durante el proceso de combustión; o sea que alcanzan su máximo estado de oxidación. Esto quiere decir que todo el carbono se transforma en dióxido de carbono (CO_2), todo el hidrógeno se transforma en agua (H_2O), y todo el azufre se transforma en dióxido de azufre (SO_2) [1].

Como ya se mencionó, el nitrógeno lo asumimos como inerte, por lo que tanto el posible nitrógeno del combustible como el del aire (en caso que se use aire como comburente), se encontrará en los productos como nitrógeno molecular (N_2). También es usual trabajar con exceso de oxidante, como se verá a continuación, por lo que también se puede tener oxígeno molecular (O_2) en los productos.

²A altas temperaturas, el nitrógeno del aire puede oxidarse parcialmente para formar óxidos de nitrógeno ("NOx"), lo cual es despreciable desde el punto de vista energético pero tienen gran relevancia desde el punto de vista de la contaminación ambiental.

En forma genérica, se pueden tener como productos de una combustión completa, utilizando aire como comburente, a los siguientes elementos³:



Productos de combustión incompleta

Se tienen productos de combustión incompleta cuando el combustible no termina de oxidarse totalmente, esto implica que en los productos de combustión existen componentes no quemados o parcialmente oxidados, que aun son combustible (contienen cierta energía química, que puede ser liberada al oxidarse) [1]. El producto de combustión incompleta más usual, cuando el combustible contiene carbono, es el monóxido de carbono (CO).

En forma general, algunos de los productos de combustión incompleta que usualmente se pueden encontrar en los productos son;



En los productos de una combustión también se pueden encontrar elementos intermedios oxidantes como,



El agua en los humos

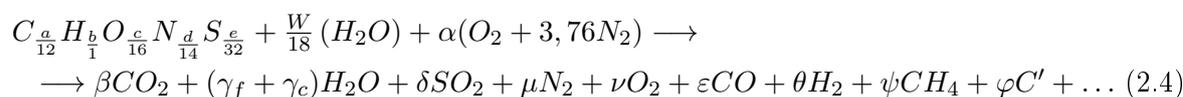
Los productos de combustión pueden tener agua debido a dos (o tres) orígenes diferentes. Por un lado, como se mencionó anteriormente, cuando el combustible contiene hidrógeno, se obtiene agua como producto de combustión completa. A ésta se le llama *agua de formación* o *agua de combustión*.

Por otro lado, el combustible puede contener humedad (sea en estado líquido o gaseoso), por lo tanto esta humedad, que no reacciona en la combustión, pasa a formar parte de los productos. Al agua proveniente de la humedad del combustible se le denomina *agua de constitución*.

Por último, una tercer fuente de agua en los productos de combustión, es el agua proveniente de algún producto que se esté secando en contacto directo entre el producto y la corriente de humos, o bien del propio aire en los reactivos.

2.1.3. Expresión general de combustión

Una vez estudiada la representación del combustible, comburente y productos, considerando **1 kg de combustible**, la expresión general de combustión, con aire como comburente, es la siguiente:



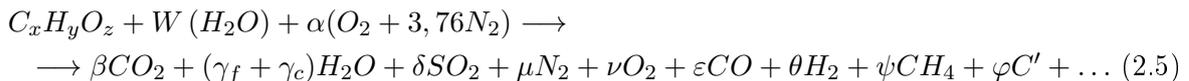
En la reacción 2.4, dado que se considera 1 kg de combustible, todos los sumandos que intervienen, tanto en reactivos como en productos, se expresan en forma específica a ese *kilogramo* de combustible. En particular, el parámetro α representa los *kilomoles* de oxígeno que participan en la combustión por *kilogramo* de combustible; $[\alpha] = \left[\frac{\text{kmol}O_2}{\text{kg}_{Fuel}} \right]$. Recordando el desarrollo para la expresión del aire 2.3, el producto $\alpha(O_2 + 3,76N_2)$ representa los *kilomoles* de aire que participan en la combustión, por cada *kilogramo* de combustible. W es la humedad del combustible $\left[\frac{\text{kg} H_2O}{\text{kg}_{fuel}} \right]$, y para trabajar en forma molar se la divide por el peso molar del agua, lo cual se desarrolla en la Sección 2.1.4.

³En forma estricta, solamente son productos de combustión completa propiamente dichos el CO_2 , H_2O y SO_2 .

En los productos, los parámetros $\beta, \gamma_f, \gamma_c, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta, \psi, \varphi$ representan la cantidad de *kilomoles* de cada especie por *kilogramo* (en este caso) de combustible; $\left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kg fuel}} \right], \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kg fuel}} \right], \dots \left[\frac{\text{kmol } Especie}{\text{kg fuel}} \right]$. El carbono en productos (C'), se escribe con apóstrofe para indicar que es sólido (hollín)

La diferencia entre γ_f y γ_c es el origen de la misma, correspondiendo γ_f al agua de formación y γ_c al agua de constitución⁴. A la suma de ambas se le suele llamar $\gamma_T = \gamma_f + \gamma_c$.

De forma análoga se puede plantear la combustión de un combustible cuando su fórmula química es conocida, teniendo en cuenta que en ese caso se resuelve la combustión para **1 kmol de combustible**, por lo que todos los parámetros se calculan para dicho kilomol. En la ecuación 2.5 se muestra dicho caso.



En este caso, se asume que la humedad W del combustible está expresada en forma molar $\left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol fuel}} \right]$ (es lo usual cuando se tiene un combustible gaseoso por ejemplo), y todos los parámetros ($\alpha, \beta, \gamma_f, \gamma_c, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta, \psi, \varphi$) tienen como base **1 kmol de combustible** $\left[\frac{\text{kmol } Especie}{\text{kmol fuel}} \right]$.

Vale destacar que, independientemente de la forma en que se trabaje, molar o másica respecto al combustible, hay que ser coherente con la base en que éste se expresa, según lo definido en la Sección 1.4. Esto es, por ejemplo, si en la reacción se trabaja con un **kilogramo de combustible en base seca**, todos los parámetros que intervienen en la reacción serán también en base seca, y en forma análoga con cualquiera de las bases posibles.

Notar que, en las reacciones generales 2.4 y 2.5, no se consideró la posible presencia de cenizas (*Ash*) en el combustible. Esto es debido a que se considera a las cenizas como material inerte que no reacciona, por lo que en caso de considerarlas en los reactivos, deben aparecer en igual cantidad en los productos. Por lo que, si bien se las puede considerar en reactivos y productos, no aportan para resolver la reacción de combustión.

2.1.4. Balance de masa en la reacción química

Durante la combustión los átomos de los reactivos se recombinan para formar los productos. La masa de cada átomo no cambia, por lo tanto, **la masa de los reactivos es igual a la masa de los productos**. En la ecuación 2.6 se expresa la forma de calcular la masa del i -ésimo elemento atómico.

$$[m_i]_{\text{reactivos}} = [m_i]_{\text{productos}}$$

$$\left[\sum_j m_{i,j} \right]_{\text{react.}} = \left[PM_i \sum_j n_{i,j} \right]_{\text{react.}} = \left[\sum_k m_{i,k} \right]_{\text{prod.}} = \left[PM_i \sum_k n_{i,k} \right]_{\text{prod.}} \quad (2.6)$$

Donde PM_i es el peso molecular del elemento ($PM_i [\text{kg/kmol}] = \frac{m_i}{n_i}$). Por lo tanto, la masa de cada elemento debe ser igual tanto en los reactivos como en los productos. Aplicando esto a la reacción genérica 2.4, asumiendo combustible seco para simplificar y eliminando el PM de ambos lados de la igualdad, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones;

$$\begin{aligned} [C] & \quad \frac{a}{12} &= & \beta + \varepsilon + \psi + \varphi \\ [H] & \quad b &= & 2\gamma_f + 2\theta + 4\psi \\ [O] & \quad \frac{c}{16} + 2\alpha &= & 2\beta + \gamma_f + 2\delta + 2\nu + \varepsilon \\ [N] & \quad \frac{d}{14} + 2(3,76\alpha) &= & 2\mu \\ [S] & \quad \frac{e}{32} &= & \delta \end{aligned} \quad (2.7)$$

⁴En caso donde W represente el porcentaje de humedad en masa $\gamma_c = \frac{W}{18}$.

A partir del sistema de ecuaciones 2.7 se observa que se tienen 5 ecuaciones (una por cada elemento) y, para un combustible conocido (análisis último como dato), 10 incógnitas ($\alpha, \beta, \gamma_f, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta, \psi, \varphi$), por lo que el sistema es indeterminado. Para resolver este tipo de sistemas, se precisa más información que aporten nuevas ecuaciones (datos de humos, exceso, equilibrio químico) o realizar hipótesis sobre la composición de humos que permitan disminuir el número de incógnitas. A continuación se verán casos particulares que se pueden resolver mediante el balance de masa.

2.1.5. Balance de masa general

En ocasiones es útil realizar un balance de masa general al sistema reactivo. Para una combustión con aire, según se esquematiza en la figura 2.1, el balance puede ser expresado según la ecuación 2.8

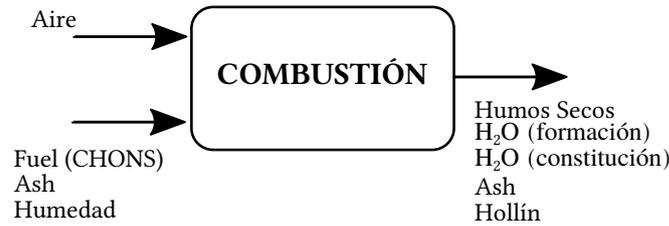


Figura 2.1: Esquema general de la reacción

Balance de masa:

$$\dot{m}_{aire} + \dot{m}_{FSSC} + \dot{m}_{Ash} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{HS} + \dot{m}_{H_2O,f} + \dot{m}_{H_2O,c} + \dot{m}_{Ash} + \dot{m}_{Hollín} \quad (2.8)$$

A su vez, los flujos másicos pueden agruparse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{FS} &= \dot{m}_{FSSC} + \dot{m}_{Ash} \\ \dot{m}_{FH} &= \dot{m}_{FS} + \dot{m}_{H_2O} \\ \dot{m}_{HSH} &= \dot{m}_{HS} + \dot{m}_{H_2O,f} \\ \dot{m}_{HH} &= \dot{m}_{HSH} + \dot{m}_{H_2O,c} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Donde:

- \dot{m}_{FSSC} flujo másico de combustible seco sin cenizas
- \dot{m}_{FS} flujo másico de combustible seco
- \dot{m}_{FH} flujo másico de combustible húmedo
- \dot{m}_{HS} flujo másico de humos secos
- \dot{m}_{HSH} flujo másico de humos semi-húmedos⁵
- \dot{m}_{HH} flujo másico de humos húmedos

Si dividimos la expresión 2.8 por el flujo másico de combustible, en sus diferentes bases, obtenemos las siguientes expresiones para el balance de masa específico

⁵También se suele utilizar la expresión H9H, para definir los humos semi-húmedos, dado que el agua que se forma en los humos corresponde a 9 veces la cantidad de hidrógeno por unidad de masa en el combustible (H).

$$\begin{aligned} \div \dot{m}_{FSSC}) \quad G_{aire} + 1 + Ash + (H_2O)_c &= G_{HS} + (H_2O)_f + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HSH} + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HH} + Ash + C' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \div \dot{m}_{FS}) \quad G_{aire} + 1 + (H_2O)_c &= G_{HS} + (H_2O)_f + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HSH} + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HH} + Ash + C' \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \div \dot{m}_{FH}) \quad G_{aire} + 1 &= G_{HS} + (H_2O)_f + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HSH} + (H_2O)_c + Ash + C' \\ &= G_{HH} + Ash + C' \end{aligned}$$

Donde G_x hace referencia al gasto másico de “ x ” específico por *kilogramo* de combustible. Cuando la expresión 2.8 se divide por el flujo molar de combustible, la expresión 2.10, es prácticamente análoga, con la diferencia que al dividir el flujo másico de combustible por su flujo molar el resultado es el peso molar del combustible (PM_f), en lugar de la unidad.

Se denomina **gasto de aire** al consumo másico de aire que participa en la combustión, por unidad de combustible, o sea, la masa de aire empleada para la combustión por cada *kilogramo* o *kilomol* de combustible. Se utiliza G_a para hacer referencia a la masa de aire por unidad de combustible y \tilde{G}_a para los moles de aire por unidad de combustible.

Para determinar el gasto de aire, es necesario conocer el parámetro α , que representa los *kilomol* de O_2 del comburente por cada *kilomol* o *kilogramo* de combustible, según corresponda. Por lo que, en forma general, se tiene; $\alpha = \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{unidad fuel}} \right]$.

Recordando lo planteado para llegar a la expresión 2.3, en combustiones con aire como comburente, por cada *kilomol* de O_2 ingresan al sistema 4,76 *kilomoles* de aire (1 kmol de O_2 + 3,76 kmol de N_2).

De este modo, se puede calcular el gasto de aire molar por unidad de combustible como:

$$\tilde{G}_{aire} \left[\frac{\text{kmol aire}}{\text{unidad fuel}} \right] = 4,76 \left[\frac{\text{kmol aire}}{\text{kmol } O_2} \right] \alpha \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{unidad fuel}} \right] \quad (2.11)$$

Por otro lado, el peso molecular del aire teórico es:

$$PM_{aire} = 0,21PM_{O_2} + 0,79PM_{N_2}$$

$$PM_{aire} = 0,21 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol Air}} \right] 32 \left[\frac{\text{kg } O_2}{\text{kmol } O_2} \right] + 0,79 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol Air}} \right] 28 \left[\frac{\text{kg } N_2}{\text{kmol } N_2} \right] \approx 29 \left[\frac{\text{kg aire}}{\text{kmol aire}} \right]$$

Entonces el gasto de aire másico se calcula como:

$$G_{aire} = 4,76 \left[\frac{\text{kmol aire}}{\text{kmol } O_2} \right] \alpha \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{unidad fuel}} \right] 29 \left[\frac{\text{kg aire}}{\text{kmol aire}} \right] = 138\alpha \left[\frac{\text{kg aire}}{\text{unidad fuel}} \right] \quad (2.12)$$

Notar que si se utiliza la expresión hallada 2.12, se calcula la masa de aire por unidad de combustible, según la unidad de combustible en que se expresa α . Conociendo la tasa de consumo de combustible en el tiempo, se puede determinar el flujo másico (o molar) de aire.

El **gasto de humos** también puede calcularse como la sumatoria de la cantidad de cada especie por su peso molar:

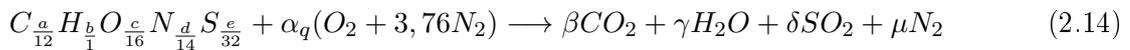
$$G_{HH} \left[\frac{\text{kg humos humedos}}{\text{unidad fuel}} \right] = \beta PM_{CO_2} + (\gamma_f + \gamma_c) PM_{H_2O} + \delta PM_{SO_2} + \mu PM_{N_2} + \nu PM_{O_2} + \varepsilon PM_{CO} + \theta PM_{H_2} + \dots \quad (2.13)$$

2.2. Combustión estequiométrica

La combustión estequiométrica se define como una combustión completa en la cual no hay excedente de oxígeno. En otras palabras es la combustión en la cual se utiliza la cantidad justa y necesaria de comburente para que la combustión sea completa y sin exceso de oxidante.

Es una combustión únicamente teórica, siendo imposible conseguirla en la práctica, por lo cual también es llamada *combustión teórica*.

Bajo estas hipótesis se tiene que: $\nu = \varepsilon = \theta = \psi = \varphi = 0$. Por lo tanto la reacción de combustión estequiométrica, para un combustible dado, se representa mediante la ecuación 2.14 y el balance de masa correspondiente resulta en el sistema de ecuaciones 2.15. Observar que, cuando se plantea la combustión estequiométrica, se utiliza el parámetro α_q (subíndice q por *químico*) en lugar del α empleado en la reacción genérica.



$$\begin{aligned} [C] \quad & \frac{a}{12} = \beta \\ [H] \quad & b = 2\gamma \\ [O] \quad & \frac{c}{16} + 2\alpha_q = 2\beta + \gamma + 2\delta \\ [N] \quad & \frac{d}{14} + 2(3,76\alpha_q) = 2\mu \\ [S] \quad & \frac{e}{32} = \delta \end{aligned} \quad (2.15)$$

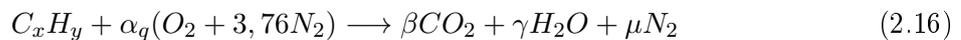
Para un combustible de composición elemental conocida (a, b, c, d, e), siempre se puede resolver la combustión estequiométrica del mismo. Esto es, hallar todos los parámetros; $\alpha_q, \beta, \gamma, \delta, \mu$.

En particular es de importancia determinar la cantidad de oxígeno estequiométrico o teórico; $[\alpha_q] = \left[\frac{\text{kmol}O_2}{\text{kg}_{Fuel}} \right]$. Este valor es característico de cada combustible, por lo cual su valor no depende del comburente empleado para resolver la combustión (sea aire, oxígeno puro u otro comburente). El cálculo de α_q es la base para determinar la cantidad de oxidante teóricamente necesario (gasto de aire) y el exceso de oxidante de una determinada aplicación (pudiendo ser positivo o negativo).

Del sistema 2.15, se calcula el valor de α_q en función de la composición elemental del combustible;

$$\alpha_q = \frac{a}{12} + \frac{b}{4} + \frac{e}{32} - \frac{c}{32}$$

Para el caso donde el combustible es un hidrocarburo (C_xH_y), el planteo de la combustión estequiométrica (2.16), el sistema de ecuaciones (2.17) el cálculo de α_q queda de la siguiente manera.



$$\begin{aligned} [C] \quad & x = \beta \\ [H] \quad & y = 2\gamma \\ [O] \quad & 2\alpha_q = 2\beta + \gamma \\ [N] \quad & 3,76\alpha_q = \mu \end{aligned} \quad (2.17)$$

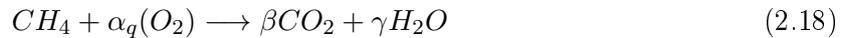
$$\alpha_q = x + \frac{y}{4}$$

Nótese que para el cálculo de α_q la ecuación de balance de masa del nitrógeno no aporta ninguna información adicional. Esto quiere decir que, aunque la combustión sea con aire, el valor de α_q se puede obtener de la reacción del combustible quemando únicamente con oxígeno.

⁶Nótese que cuando no hay agua de constitución no se suelen poner índices a γ , pero queda implícito que se refiere al agua de formación.

Ejemplo: Combustión estequiométrica del metano

Se plantea la combustión estequiométrica del metano, con aire como comburente, según la reacción 2.18, y el balance de masa correspondiente 2.19.



$$\begin{aligned} [C] \quad 1 &= \beta \\ [H] \quad 4 &= 2\gamma \\ [O] \quad 2\alpha_q &= 2\beta + \gamma \end{aligned} \quad (2.19)$$

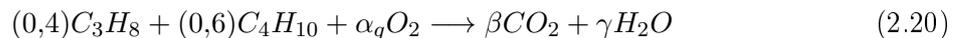
Del sistema de ecuaciones planteado, se obtienen los siguientes resultados;

$$\beta = 1 \left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol } fuel} \right], \quad \gamma = 2 \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol } fuel} \right], \quad \alpha_q = 2 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } fuel} \right]$$

El resultado de α_q obtenido implica que para quemar en forma estequiométrica (teórica) el metano, se precisan 2 kmol de O_2 por cada kilomol de combustible empelado.

Ejemplo: Cálculo de α_q del GLP

En este caso, se asume una composición (volumétrica o molar) típica de GLP (supergas), compuesto por propano y butano únicamente; $C_3H_8 = 40\%$, $C_4H_{10} = 60\%$. A continuación se plantea la reacción y balance correspondiente.



$$\begin{aligned} [C] \quad (0,4)3 + (0,6)4 &= \beta \\ [H] \quad (0,4)8 + (0,6)10 &= 2\gamma \\ [O] \quad 2\alpha_q &= 2\beta + \gamma \end{aligned} \quad (2.21)$$

Del balance 2.21, se obtiene que para la composición de GLP considerada; $\alpha_q = 5,9 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } fuel} \right]$.

2.3. Combustión completa con exceso

En la práctica, es necesario suministrar cantidades de aire (o comburente) mayores a la estequiométrica para favorecer la combustión completa del combustible. Esto se debe a la probabilidad de colisiones moleculares entre las especies combustibles y comburentes. A partir de ahí, surge el concepto de exceso. Además, en general se emplea el exceso como parámetro para especificar la cantidad de aire (o comburente) utilizado en la combustión.

2.3.1. Exceso

El exceso de comburente en una reacción de combustión se define en forma relativa al oxígeno necesario para la combustión estequiométrica, según se desarrolla en la expresión 2.22. En general el valor del exceso se expresa como porcentaje.

$$E = \frac{\dot{m}_{aire} - \dot{m}_{aire_q}}{\dot{m}_{aire_q}} = \frac{G_{aire} - G_{aire_q}}{G_{aire_q}} \implies E = \frac{\alpha - \alpha_q}{\alpha_q} \quad (2.22)$$

A modo de ejemplo, si se quema metano con un exceso $E = 10\%$, y según el α_q del metano calculado en 2.18, se tiene que ingresan al sistema,

$$\alpha = \alpha_q(E + 1) = 2(1,1) = 2,2 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } CH_4} \right]$$

Nótese que trabajar con la cantidad estequiométrica de oxígeno corresponde a exceso nulo, y para cantidades menores a la estequiométrica, se tendrán excesos negativos.

El valor de exceso a emplear en cierto sistema, depende principalmente del tipo y características del combustible y de características propias del sistema de combustión (geometría y temperatura del hogar, diseño del quemador, etc.). Por ejemplo, un sistemas de quema de sólidos en suspensión permiten trabajar con menores excesos que sistemas tradicionales de parrilla.

En general el valor óptimo de exceso se determina mediante ensayos de funcionamiento. Para establecer dicho valor, también influye el porcentaje de carga de operación, condiciones ambientales, y las velocidades alcanzadas del aire y humos, entre otros. Teniendo presente que la turbulencia es un factor importante para conseguir una buena mezcla entre combustible y comburente en el quemador y que al reducir la carga térmica del sistema se requiere menos flujo de combustible, en caso de mantener el exceso constante, se reduciría el flujo de comburente en la misma proporción, por lo que disminuiría la turbulencia y consecuentemente la mezcla apropiada para una buena combustión. Por lo tanto, al reducir la carga térmica, es usual aumentar el exceso utilizado. Esto no quiere decir que al bajar el flujo de combustible haya que aumentar el flujo de comburente, sino que el flujo de comburente se reduce en menor proporción que el flujo de combustible.

Un exceso superior al necesario provoca una menor temperatura en el hogar, una caída en la eficiencia térmica del sistema, y un mayor consumo eléctrico de los ventiladores que impulsan el aire. Mientras que un exceso menor al óptimo favorecerá la aparición o el aumento de productos de combustión incompleta [18], reduciendo la temperatura del hogar y la eficiencia térmica del sistema.

En el Cuadro 2.1 se muestra, en forma indicativa, valores usuales de excesos según el tipo de combustible empleado.

Tabla 2.1: Excesos usuales según el tipo de combustibles

Gases	3 % - 15 %
Líquidos	5 % - 20 %
Sólidos	>25 %

Es importante destacar que un exceso positivo (incluso el de diseño del sistema), no asegura una combustión completa. Por otro lado, para exceso cero y negativos es seguro que se obtendrán productos de combustión incompleta.

En forma ideal, y ante la falta de más datos, lo más aproximado sería asumir que para excesos positivos la combustión será completa, y para excesos negativos se tendría únicamente CO como producto de combustión incompleta y sin O_2 sobrante. Con estas hipótesis se puede resolver la combustión teniendo el exceso como dato y utilizando el balance de masa como única herramienta.

Sin embargo, no es una buena aproximación estimar de esta forma combustiones con excesos negativos, dado que en los ensayos experimentales, siempre se encuentran valores significativos de H_2 (elemento que no se considera en las hipótesis). Más adelante se presentará una forma de estimar combustiones con excesos negativos donde se considera la presencia de H_2 .

2.3.2. Riqueza y Dilución

Se definen otros parámetros, en forma alternativa al exceso, pero que aportan la misma información.

Se denomina *dilución* (λ) de una mezcla, a la relación entre la cantidad de O_2 suministrado en la combustión respecto al oxígeno estequiométrico;

$$\lambda = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2,q}} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2,q}} = \frac{\alpha}{\alpha_q} \quad (2.23)$$

Por otro lado, se denomina *riqueza* (ϕ) al inverso de la dilución;

$$\phi = \frac{\alpha_q}{\alpha} \quad (2.24)$$

De esta forma, para la relación estequiométrica ($E=0$), se tienen λ y ϕ igual a uno, reacciones con exceso positivo corresponden a $\lambda > 1$ y $\phi < 1$, y reacciones con exceso negativo corresponden a $\lambda < 1$ y $\phi > 1$. Desde el punto de vista de la riqueza, también suelen llamarse mezclas ricas cuando la riqueza es mayor a uno, y pobres cuando es menor a uno.

De un modo similar, se puede cuantificar la relación aire-combustible de muchas maneras:

$$\left[\frac{\text{kmol aire}}{\text{kmol fuel}} \right]; \left[\frac{\text{kg aire}}{\text{kg fuel}} \right]; \left[\frac{\text{Nm}^3 \text{aire}}{\text{kg fuel}} \right]; \left[\frac{\text{Nm}^3 \text{aire}}{\text{Nm}^3 \text{fuel}} \right]; \text{etc.}$$

2.4. Combustiones consecutivas

Algunas aplicaciones industriales acoplan dos sistemas de combustión, donde los gases de escape del primer sistema se convierten en una entrada del segundo sistema. De este modo se aprovecha la entalpía sensible de los humos y en caso de existir excedente de oxígeno (o gases combustibles), este se puede utilizar como comburente (o combustible) del segundo sistema de combustión. Estos sistemas pueden presentar diversas configuraciones, en las cuales puede ser necesario o no el ingreso de comburente adicional en el segundo sistema y casos en los que no es necesario el uso de combustible en el segundo sistema. Un ejemplo de sistemas acoplados se presenta en la figura 2.2.

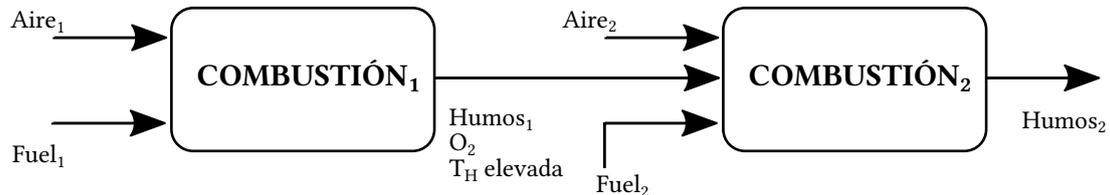
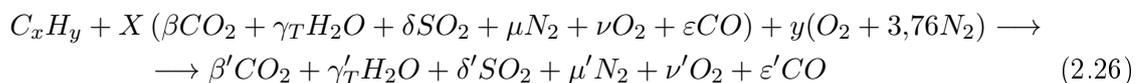
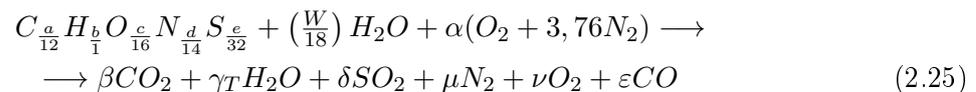


Figura 2.2: Esquema sistema con combustiones consecutivas

A modo de ejemplo se considera un sistema de combustiones consecutivas donde en la primer combustión participa un combustible de composición elemental conocida ($CHONS$) y en el segundo un hidrocarburo (C_xH_y) sin necesidad de adicionar comburente extra en la segunda combustión. Planteando la estequiometría de ambas reacciones tenemos lo siguiente.



En este caso, el término X , relaciona la cantidad relativa de un combustible respecto de otro y debe ser consistente con las unidades de cada parámetro. De este modo, en la primera combustión (2.25) tenemos como base 1 kg de *combustible*₁ y en la segunda (2.26) 1 kmol de *combustible*₂. Por lo tanto las unidades de X deben ser,

$$X \left[\frac{\text{kg}_{fuel_1}}{\text{kmol}_{fuel_2}} \right]$$

Ejemplo: Combustiones consecutivas

Consideremos un primer sistema reactivo donde se quema metano completamente con 200 % de exceso de aire. El segundo sistema utiliza los humos del primero como comburente para quemar completamente un fuel oil de composición conocida ($C = 85\%$; $H = 15\%$). Conociendo el flujo molar de metano, determinar el flujo másico de fuel oil de forma tal que el exceso de la última combustión sea de 7 %.

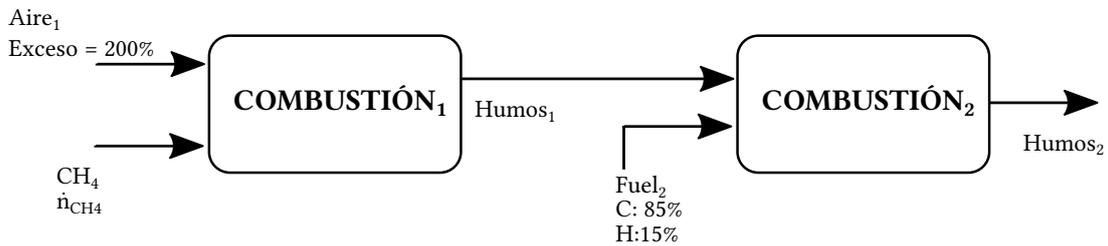
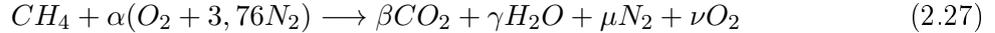


Figura 2.3: Combustión consecutiva Metano - Fuel Oil

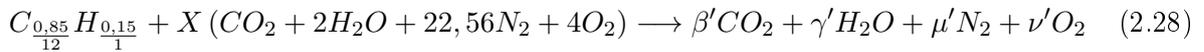


La combustión estequiométrica del metano ya la hemos resuelto (2.182.19). De este modo y considerando 200 % de exceso tenemos que:

$$\alpha = \alpha_q(1 + E) = 2(1 + 2) = 6 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } fuel\ 1} \right]$$

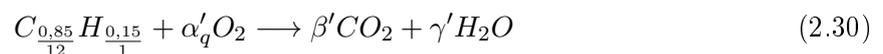
$$\beta = 1 \left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol } fuel\ 1} \right], \quad \gamma = 2 \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol } fuel\ 1} \right], \quad \mu = 22,56 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol } fuel\ 1} \right], \quad \nu = 4 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } fuel\ 1} \right]$$

La segunda reacción queda de la siguiente forma,



$$\begin{aligned} [C] \quad & \frac{0,85}{12} + X = \beta' \\ [H] \quad & 0,15 + 2(2)X = 2\gamma' \\ [O] \quad & [2 + 2 + 4(2)]X = 2\beta' + \gamma' + 2\nu' \\ [N] \quad & 22,56X = \mu' \end{aligned} \quad (2.29)$$

Paralelamente debemos determinar α_q del fuel oil. Nótese que α_q hace referencia unicamente a la cantidad de oxígeno necesario para la combustión estequiométrica, por lo tanto no es necesario plantear la combustión estequiométrica con el comburente específico de esta aplicación, siendo suficiente plantear la combustión con oxígeno puro.



Planteando los balances de masa para cada elemento, obtenemos

$$\alpha'_q = 0,108 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{kg}_{fuel\ oil}}$$

$$E = 7\% \Rightarrow \alpha' = 0,116 \frac{\text{kmol } O_2}{\text{kg}_{fuel\ oil}}$$

Observando la expresión 2.28, tenemos que la cantidad de oxígeno por unidad de combustible es $4X$, por lo tanto:

$$4X = \alpha' \Rightarrow X = 0,029 \frac{\text{kmol}_{CH_4}}{\text{kg}_{fuel\ oil}} = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{m}_{fuel\ oil}}$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{m}_{fuel\ oil}}{\dot{n}_{CH_4}} = \frac{1}{X} = 34,5 \frac{\text{kg}_{fuel\ oil}}{\text{kmol}_{CH_4}}$$

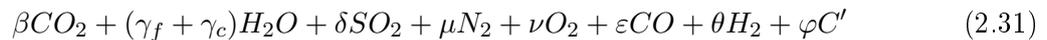
$$\dot{m}_{fuel\ oil} = \frac{\dot{n}_{CH_4}}{X} = 34,5 \dot{n}_{CH_4}$$

2.5. Humos

Como ya se mencionó, nos referimos a humos para hablar de los productos de combustión en estado gaseoso. Se verá más adelante que existen equipos para medir la composición de humos de una combustión, por lo cual existen diversas formas de expresarlos según la aplicación o el problema a tratar.

2.5.1. Composición molar (o volumétrica) de humos

Dada una combustión genérica, como la expresada en la Ecuación 2.4, se asumen los siguientes productos de combustión;



En la expresión 2.31, el carbono se encuentra en estado sólido (C') y en particular asumiremos que toda el agua en los humos (γ_f y γ_c) se encuentra en estado de vapor. Los parámetros $\beta, \gamma, \delta, \dots$ son los *kilomoles* de cada especie por unidad de combustible.

La composición molar de los humos hace referencia a la relación entre el número de moles de cada especie sobre el total (o subtotal) de especies gaseosas que lo componen. Vale mencionar que, para las distintas formas de expresar la composición molar de humos, ésta no depende de la base en que se encuentre el combustible, lo cual es inmediato por ser una fracción de parámetros por unidad de combustible. Además, debido a que el carbono es sólido, no tiene sentido expresarlo como parte de los humos gaseosos mediante una fracción volumétrica (porque su presión parcial según la ley de Dalton no aporta a la presión total). Lo mismo sucede si hubiera agua condensada.

Humos húmedos, semi-húmedos y secos

La diferencia entre humos húmedos, semi-húmedos o secos depende de como se considera al agua que lo compone. Así, esta clasificación implica considerar los siguientes compuestos;

- **Humos húmedos:** $\beta, \gamma_f, \gamma_c, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta$.
- **Humos semi-húmedos:** $\beta, \gamma_f, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta$. (Sólo agua de formación)
- **Humos secos:** $\beta, \delta, \mu, \nu, \varepsilon, \theta$.

Base húmeda, semi-húmeda y seca

Es necesario definir una base con respecto a la cual se miden los humos mencionados anteriormente. De esta forma se definen;

- **Base Húmeda:** $\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta$
- **Base semi-húmeda:** $\beta + \gamma_f + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta$
- **Base seca:** $\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta$

No se debe confundir esta base, con la que se emplea como forma de expresar los combustibles en la Sección 1.4. La composición de humos, según como se definen a continuación, son independiente de la unidad de combustible con la que se haya resuelto la combustión. Las composiciones de humos se expresan en forma molar o volumétrica (en general expresadas como porcentaje), por definición serán $\frac{\text{kmol}_{\text{elemento}}}{\text{kmol}_{\text{humos}}}$.

La existencia y/o utilidad de trabajar con diferentes bases de los humos se debe a las existencia de diferentes tecnologías empleadas para medir experimentalmente dicha composición y la practicidad de una u otra expresión para el procesamiento de estos datos.

Composiciones

Se pueden expresar los humos en cualquier forma de las combinaciones posibles definidas arriba. A continuación se verán algunos ejemplos.

Humos Húmedos en Base Húmeda⁷

$$\begin{aligned}
 [CO_2] &= \frac{\beta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & [H_2O] &= \frac{\gamma_f + \gamma_c}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \\
 [SO_2] &= \frac{\delta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & [N_2] &= \frac{\mu}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \\
 [O_2] &= \frac{\nu}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & [CO] &= \frac{\varepsilon}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \\
 [H_2] &= \frac{\theta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}
 \end{aligned}$$

A partir de la definición, cuando se expresan humos húmedos en base húmeda, se tiene que $\sum [X_i] = 1$

Humos Húmedos en Base Seca⁸

$$\begin{aligned}
 (CO_2) &= \frac{\beta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & (H_2O) &= \frac{\gamma_f + \gamma_c}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \\
 (SO_2) &= \frac{\delta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & (N_2) &= \frac{\mu}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \\
 (O_2) &= \frac{\nu}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} & (CO) &= \frac{\varepsilon}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}
 \end{aligned}$$

⁷Se suele utilizar los paréntesis rectos [] para representar composiciones molares de gases en base total.

⁸Se suele utilizar los paréntesis curvos () para representar composiciones molares de gases en base seca.

$$(H_2) = \frac{\theta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

En este caso se tiene que $\sum(X_i) > 1$

Humos Secos en Base Seca

$$(CO_2) = \frac{\beta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad (SO_2) = \frac{\delta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

$$(N_2) = \frac{\mu}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad (O_2) = \frac{\nu}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

$$(CO) = \frac{\varepsilon}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad (H_2) = \frac{\theta}{\beta + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

Al expresar los humos de esta forma, dicha composición no varía ante variaciones en la humedad, por ejemplo debido a la condensación o secado de un producto. Se verifica que $\sum(X_i) = 1$

Humos Secos en Base Húmeda

$$[CO_2] = \frac{\beta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad [SO_2] = \frac{\delta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

$$[N_2] = \frac{\mu}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad [O_2] = \frac{\nu}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

$$[CO] = \frac{\varepsilon}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta} \quad [H_2] = \frac{\theta}{\beta + \gamma_f + \gamma_c + \delta + \mu + \nu + \varepsilon + \theta}$$

Se verifica que $\sum(X_i) < 1$

2.5.2. Variación de la composición de humos con el Exceso

Anteriormente se mencionó que para excesos negativos la hipótesis que considera al CO como el único producto de combustión incompleta es poco realista. En la Figura 2.4a se muestra la variación de humos húmedos en base húmeda con el exceso de la combustión adiabática de metano con aire, a partir de resolver el balance de masa y considerando condiciones de equilibrio químico (que se verán más adelante), lo cual resulta en un modelo mucho más preciso.

A partir de la Figura 2.4a, se observa que para excesos menores a 25 % (correspondiente a riquezas mayores a 0.8), ya empieza a aparecer el monóxido de carbono, el cual continúa aumentando a medida que baja el exceso. También se observa que al disminuir el exceso, para valores cercanos a cero empieza a tener relevancia el H_2 en humos, pero siempre en menor cantidad que el CO . El producto de combustión incompleta que en general aparece primero y en mayor medida es el CO . Esto sirve de argumento para que el principal componente que deben medir los analizadores de gases sea el justamente CO , el cual puede tomarse en cierta forma como un indicador de que tan buena es la combustión. En la Figura 2.4b se observan otras especies que se pueden encontrar, en concentraciones mucho menores que el CO y H_2 , por lo cual no es usual su medición directa mediante equipos industriales normales.

En la Figura 2.5 se muestran el nivel de emisiones típicas de CO que es usual encontrar en la quema de biomasa según la dilución (λ) empleada, para distintas tecnologías de combustión⁹. Para ejemplificar los niveles usuales de concentración de CO que se pueden encontrar, considerar que $1000 \left[\frac{\text{mg}_{CO}}{\text{Nm}^3} \right] = 800 \text{ppm}$. Se observa que para diluciones mayores a uno (exceso positivo), más allá del método de quema empleado, es usual encontrar cierta concentración de monóxido de carbono en los humos, por lo cual se hacen importante los equipos de mediciones de humos que miden dichas composiciones para evaluar la combustión.

⁹Distintas tecnologías de combustión se desarrollan en la Capítulo 5

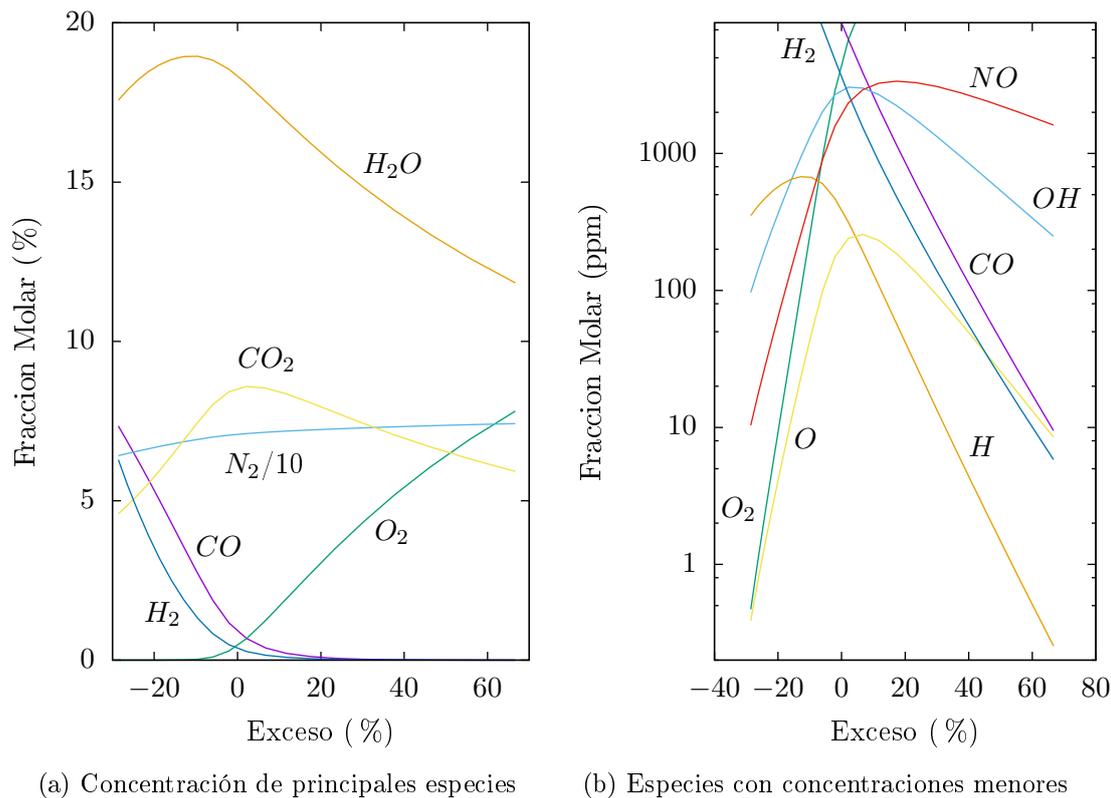


Figura 2.4: Concentración de especies según la riqueza para una combustión de metano-aire, considerando equilibrio químico y combustión adiabática.

A partir de la Figura 2.5, se observa que para cada tecnología existe un valor de dilución que hace mínimas a las emisiones de CO , lo cual puede verse como un valor óptimo de exceso desde el punto de vista de la eficiencia de la combustión. También es claro que al aumentar la dilución, la concentración de CO tiende a disminuir hasta alcanzar dicho óptimo, pero si se sigue aumentando la dilución la concentración de CO comenzará nuevamente a aumentar. Este último efecto es consecuencia de la caída de temperatura en la cámara de combustión debido a un aumento del exceso (como se verá más adelante), lo cual provoca que el tiempo necesario para que termine de reaccionar el CO sea mayor y por ende comience a aumentar su concentración en los humos [5].

2.5.3. Analizadores de gases

Es de gran importancia (principalmente desde el punto de vista de la evaluación del rendimiento de un sistema) poder conocer la composición de los productos de combustión. Para esto, se emplean instrumentos de medición, llamados *analizadores de gases*, que proporcionan dicha información, en el formato de fracción volumétrica de gases de combustión. Dependiendo de la tecnología que utilice el analizador, la composición de humos que miden estos equipos, puede ser en base seca o base húmeda. Generalmente en el curso utilizaremos la composición en base seca, salvo excepciones que se aclararán pertinentemente.

Los analizadores de gases realizan la toma de una muestra de gases mediante una vaina, que se introduce en el circuito de humos mediante un orificio. Es importante considerar el lugar donde se realiza dicha medición. En general se deberían realizar inmediatamente después que los humos abandonan las superficies de intercambio, ya que estos pueden seguir reaccionando luego o la medición puede verse afectada por otros factores.

Orsat

Si bien el equipo de Orsat es antiguo, y en la actualidad no se emplea en la práctica, muchos de los analizadores utilizados a nivel industrial basan su funcionamiento en el mismo principio [18].

El analizador Orsat es un analizador de gases volumétrico, esto quiere decir que se basa en la absorción selectiva de los gases de combustión por ciertas sustancias absorbentes. La diferencia de volumen del gas, luego de cada absorción, indica la cantidad volumétrica de la especie absorbida que presentaba la muestra. Partiendo de un volumen de muestra gaseosa conocido (100ml), los volúmenes absorbidos ya indican el porcentaje de cada especie.

En la Figura 2.6 se muestra un esquema de un equipo Orsat. Según las partes indicada en la figura, el mismo está compuesto en forma resumida por las siguientes partes:

- Bureta Graduada (1)
- Baño de agua a Temp. ambiente (2)
- Pipetas de absorción (3, 4 y 5)
- Frasco de nivel con líquido abierto a la atmósfera (6)
- Válvula de tres vías (7)
- Baño de agua a Temp. Ambiente (8)

Además, cada pipeta de absorción está unida a la línea principal por válvulas, que permiten el pasaje del gas a las diferentes pipetas.

El analizador mostrado en la figura (así como la mayoría de este tipo), sirven para cuantificar dentro de una muestra gaseosa los gases ácidos: $CO_2 + SO_2$ de forma conjunta, O_2 y CO , mientras que el N_2 se determina por diferencia. Esto implica realizar un hipótesis muy importante respecto a los gases a analizar; que el único producto de combustión incompleta que puede existir es el CO .

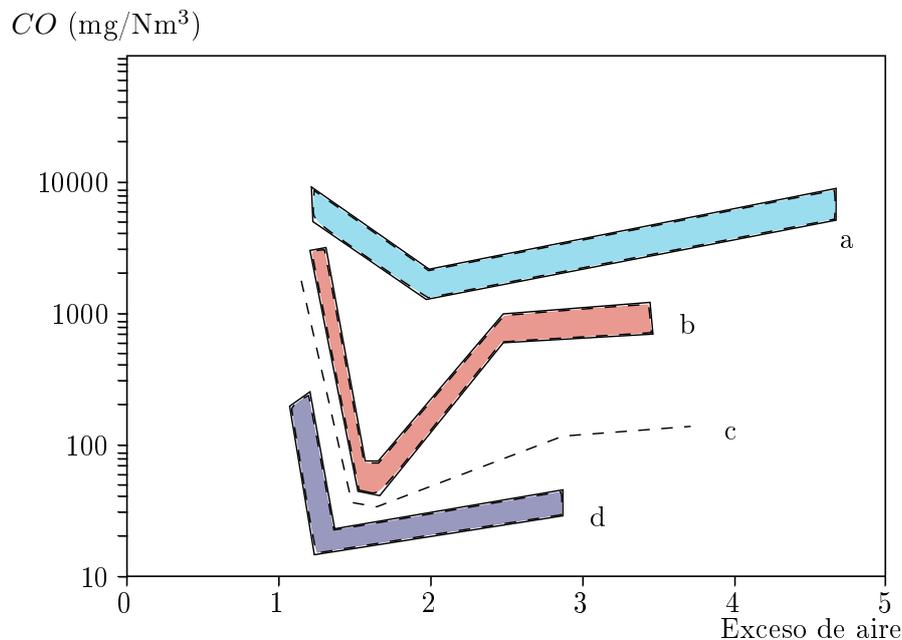


Figura 2.5: Emisiones usuales de CO en la quema de biomasa en función de la dilución, para distintas tecnologías. **a:** Caldera simple a leña con carga manual. **b:** Caldera a leña de llama invertida. **c:** Horno automático con tecnología de combustión (en el año 1990). **d:** Horno automático con tecnología de combustión mejorada (en el año 1995). Extraído de [?]

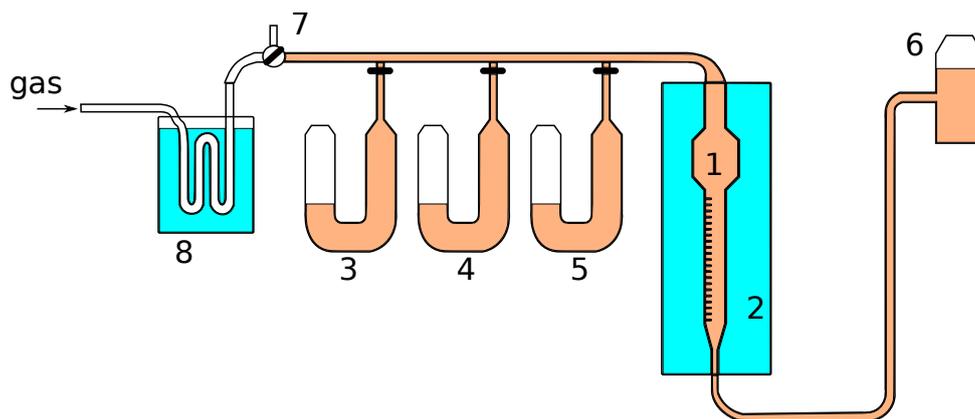


Figura 2.6: Esquema de un equipo de Orsat.

La válvula de tres vías indicada (7), permite acceder a la atmósfera por un lado, para purgar el equipo, de forma tal que se elimine el aire o gases viejos y se realice la toma de la muestra a analizar. La bureta graduada (1) está conectada por su parte inferior con un frasco de nivel (6) que contiene un líquido a base de agua abierto a la atmósfera (saturado para que no absorba gases y coloreado para definir el nivel claramente). Esto permite, mediante el cambio de altura del frasco, confinar el gas y efectuar los desplazamientos necesarios del mismo dentro del equipo, al igualarse las presiones entre la columna de líquido. La bureta está sumergida en una camisa de agua (2), para mantener la temperatura del gas constante durante las mediciones.

Las pipetas de absorción (3, 4 y 5) contienen reactivos que absorben gases selectivamente. Una contiene una solución de hidróxido de potasio (KOH), que retiene el CO_2 y SO_2 , otra una solución de pirogalol ($C_6H_3(OH)_3$) que retiene el O_2 , y la restante una solución de cloruro cuproso ($CuCl$) que retiene el CO . Debido a que algunas soluciones pueden absorber más de un componente (por ejemplo la solución de pirogalol de potasio, además del O_2 , también absorbe el CO_2), debe respetarse el siguiente orden de absorción de gases; $CO_2 + SO_2$, O_2 y CO .

Por lo tanto el procedimiento a seguir es transferir la muestra a la primera pipeta de absorción y dejar el gas en contacto unos minutos, luego se vuelve la muestra a la bureta y se lee el volumen actual a presión atmosférica; la disminución del mismo indica el porcentaje de CO_2 . Con las otras pipetas se realiza la misma operación, absorbiéndose el oxígeno y luego el monóxido de carbono. De este modo por diferencias de volúmenes se obtienen los porcentajes de $CO_2 + SO_2$, O_2 y CO .

Otro punto a considerar es que los gases de combustión se encuentran a temperaturas superiores a la ambiente, por lo cual son enfriados previo a entrar al equipo, en general se hacen pasar los humos por un serpentín sumergido en un baño a temperatura ambiente (8), para así congelar las reacciones y prevenir que la composición pueda cambiar después de tomada la muestra.

Al llevar el gas a la temperatura de trabajo, parte del vapor de agua condensa hasta que su presión parcial alcanza el valor correspondiente a la presión de saturación del agua a temperatura ambiente. Al disminuir el volumen de gas luego de cada absorción, la presión parcial de vapor de agua permanece constante, debido a que se trabaja a temperatura constante. Considerando la Ley de Dalton que dice que la fracción molar es igual a,

$$x_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{P_T} \quad (2.32)$$

y que el cociente permanece constante, se puede afirmar que en cada medida la fracción de agua en el gas es la misma, o bien, que en cada medida condensará la cantidad de agua necesaria para que se cumpla la ecuación 2.32. Es debido a esto que los resultados obtenidos son en base seca. A continuación se realiza una demostración de lo planteado.

Empleando la Ley de Gas Ideal y asumiendo los componentes del gas ya mencionados;

$$P_T V_T = n_T RT \longrightarrow P_T V_T = (n_{(CO_2+SO_2)} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2})RT + n_{H_2O}RT \quad (2.33)$$

$$p_{H_2O} V_T = n_{H_2O} RT \quad (2.34)$$

De las ecuaciones 2.33 y 2.34 se obtiene la siguiente expresión para el volumen total de los gases;

$$V_T = \frac{(n_{(CO_2+SO_2)} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2})RT}{P_T - p_{H_2O}} \quad (2.35)$$

Luego de la primer absorción, donde se absorbe el CO_2 y SO_2 , el volumen de gases resultante V_1 es

$$V_1 = \frac{(n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2})RT}{P_T - p_{H_2O}} \quad (2.36)$$

A partir de las ecuaciones 2.35 y 2.36, y aplicando la hipótesis de que la temperatura de los gases en la medición permanece constante (razón por la cual la bureta está en una camisa de agua), por lo que la presión parcial del agua (p_{H_2O}) es constante, se obtiene la fracción de ($CO_2 + SO_2$);

$$\frac{V_T - V_1}{V_T} = \frac{n_{(CO_2+SO_2)}}{n_{(CO_2+SO_2)} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2}} = (CO_2) \quad (2.37)$$

De esta forma, la expresión hallada es en base seca como se había mencionado. Cabe destacar que, aunque el combustible presente azufre y por ende se genere SO_2 en productos, el dato de orsat se da en forma general como (CO_2), pero se debe tener en cuenta que este dato es la suma de ambas sustancias. Continuando con las restantes absorciones en el orden correspondiente;

$$V_2 = \frac{(n_{CO} + n_{N_2})RT}{P_T - p_{H_2O}} \longrightarrow \frac{V_1 - V_2}{V_T} = \frac{n_{O_2}}{n_{(CO_2+SO_2)} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2}} = (O_2) \quad (2.38)$$

$$V_3 = \frac{(n_{N_2})RT}{P_T - p_{H_2O}} \longrightarrow \frac{V_2 - V_3}{V_T} = \frac{n_{CO}}{n_{(CO_2+SO_2)} + n_{O_2} + n_{CO} + n_{N_2}} = (CO) \quad (2.39)$$

Por lo tanto, todas las mediciones realizadas con Orsat serán siempre en base seca.

Analizadores portátiles

La mayoría de analizadores que existen en el mercado son de este tipo, sea para uso a nivel residencial o industrial. En la figura 2.7 se muestran ambos ejemplos. Es usual que los analizadores chicos, para uso residencial, midan la concentración de (CO) y (O_2) únicamente, mientras que los industriales, para uso en aplicaciones de mayor porte, pueden medir además de éstos, concentraciones de (CO_2), (NO_x), (SO_x), (H_2) o hidrocarburos no quemados (C_xH_y). Además de la composición de los humos, se suele medir su temperatura, presión (para determinar el tiro de la chimenea), velocidad de los gases (pitot), temperatura ambiente y CO ambiente.

Estos equipos proporcionan los resultados en forma continua mientras se mide, pero no están diseñados para estar conectados funcionando en forma permanente.

En este tipo de analizadores, los gases de combustión se enfrían hasta que condensa el agua presente en los humos. Debido a esto, los resultados que proporcionan también son en base seca.



(a) Analizador de gases residencial

(b) Analizador de gases industrial

Figura 2.7: Diferentes modelos de analizadores de gases portátiles

Analizadores continuos

También existen analizadores para ser instalados en forma fija en el circuito de humos que realiza un análisis continuo de los mismos, y puede permitir un control automático del sistema de combustión, según las mediciones que registra. Tienen un costo más elevado que los anteriores y las mediciones que realiza son en base húmeda, ya que no es necesario enfriar los humos para su análisis, por lo que no condensa el agua.

Ejemplo

Un equipo quema propano con aire donde se obtiene a partir de una medición composición de humos en base seca: $(CO) = 800ppm$ y $(O_2) = 2,0\%$. Asumiendo CO como único producto de combustión incompleta, determinar la composición de humos húmedos en base húmeda, exceso, dilución y riqueza de la combustión.

Planteamos la reacción de combustión (2.40), el respectivo balance de masa y las ecuaciones de la composición de humos (2.41).



$$\begin{aligned} [C] & 3 = \beta + \varepsilon \\ [H] & 8 = 2\gamma \\ [O] & 2\alpha = 2\beta + \gamma + 2\nu + \varepsilon \\ [N] & 3,76\alpha = \mu \\ (CO) & 0,0008 = \frac{\varepsilon}{\beta + \mu + \nu + \varepsilon} \\ (O_2) & 0,02 = \frac{\nu}{\beta + \mu + \nu + \varepsilon} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (6 ecuaciones y 6 incógnitas), obtenemos los siguientes resultados;

$$\alpha = 5,47 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } C_3H_8} \right], \quad \beta = 2,98 \left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol } C_3H_8} \right], \quad \gamma = 4 \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol } C_3H_8} \right],$$

$$\mu = 20,57 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol } C_3H_8} \right], \nu = 0,48 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } C_3H_8} \right], \varepsilon = 0,0192 \left[\frac{\text{kmol } CO}{\text{kmol } C_3H_8} \right],$$

Por lo tanto, la composición de humos húmedos en base húmeda es la siguiente;

$$[CO_2] = \frac{\beta}{\beta + \gamma + \mu + \nu + \varepsilon} = 10,6\%, [H_2O] = \frac{\gamma}{\beta + \gamma + \mu + \nu + \varepsilon} = 14,3\%$$

$$[N_2] = \frac{\mu}{\beta + \gamma + \mu + \nu + \varepsilon} = 73,3\%, [O_2] = \frac{\nu}{\beta + \gamma + \mu + \nu + \varepsilon} = 1,7\%$$

$$[CO] = \frac{\varepsilon}{\beta + \gamma + \mu + \nu + \varepsilon} = 690ppm$$

Además, planteando la combustión estequiométrica podemos calcular α_q

$$\alpha_q = 5,0 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } C_3H_8} \right]$$

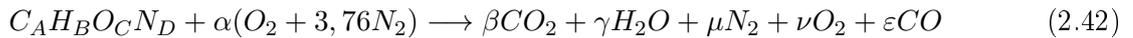
Por lo tanto, el exceso, la riqueza y la dilución resultan en;

$$E = \frac{\alpha - \alpha_q}{\alpha_q} = 10\%, \phi = \frac{\alpha_q}{\alpha} = 0,91, \lambda = \frac{\alpha}{\alpha_q} = 1,1$$

2.5.4. Cálculo de exceso a partir de análisis de humos

Como se desarrollará a continuación, bajo ciertas hipótesis, el exceso de una combustión puede determinarse a partir de los resultados de un análisis de humos (Orsat), sin necesidad de resolver la reacción de combustión. Al considerarse un análisis de Orsat, implícitamente estamos considerando que el único producto de combustión incompleta es el CO y la medida de SO_2 (en caso de existir) se realiza junto con el CO_2 . Además, como se verá en el desarrollo, es necesario que la cantidad de nitrógeno presente en el combustible sea despreciable respecto a los otros elementos que lo componen.

Consideremos un combustible de composición conocida, donde planteamos una combustión con aire en exceso y presencia de CO en los humos.



$$\begin{aligned} [C] \quad \quad \quad A &= \beta + \varepsilon \\ [H] \quad \quad \quad B &= 2\gamma \\ [O] \quad \quad \quad C + 2\alpha &= 2\beta + \gamma + 2\nu + \varepsilon \\ [N] \quad D + 2(3,76\alpha) &= 2\mu \end{aligned} \quad (2.43)$$

A partir de la combustión estequiométrica podemos determinar α_q ,

$$\alpha_q = \frac{1}{2} \left(2A + \frac{B}{4} - C \right) = A + \frac{B}{4} - \frac{C}{2} \quad (2.44)$$

α puede determinarse a partir del balance de masa del nitrógeno (2.45) y del oxígeno (2.46),

$$\alpha = \frac{\mu - \frac{D}{2}}{3,76} \quad (2.45)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} (2\beta + \gamma + 2\nu + \varepsilon - C) = \beta + \frac{\gamma}{2} + \nu + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{C}{2} \quad (2.46)$$

Despejando β y γ de los balances de masa de carbono e hidrógeno y sustituyéndolos en 2.46,

$$\alpha = A - \varepsilon + \frac{B}{4} + \nu + \frac{\varepsilon}{2} - \frac{C}{2} = \underbrace{A + \frac{B}{4} - \frac{C}{2}}_{\alpha_q} + \nu - \frac{\varepsilon}{2} \quad (2.47)$$

$$\alpha = \alpha_q + \nu - \frac{\varepsilon}{2} \Rightarrow \alpha - \alpha_q = \nu - \frac{\varepsilon}{2} \quad (2.48)$$

$$\alpha_q = \alpha - (\alpha - \alpha_q) = \frac{\mu - \frac{D}{2}}{3,76} - \left(\nu - \frac{\varepsilon}{2} \right) \quad (2.49)$$

Multiplicando y dividiendo por el número total de moles secas de gas por unidad de combustible, n_{TS} (todo elemento gaseoso excluyendo al agua, $n_{TS} = \beta + \mu + \nu + \varepsilon$), se tiene

$$E = \frac{\alpha - \alpha_q}{\alpha_q} = \left[\frac{\nu - \frac{\varepsilon}{2}}{\frac{\mu - \frac{D}{2}}{3,76} - \left(\nu - \frac{\varepsilon}{2} \right)} \right] \frac{n_{TS}}{n_{TS}} \quad (2.50)$$

Por la definición de la composición en base seca,

$$E = \frac{(O_2) - \frac{(CO)}{2}}{\frac{(N_2) - \frac{D}{2n_{TS}}}{3,76} - \left[(O_2) - \frac{(CO)}{2} \right]} \quad (2.51)$$

Si la cantidad de nitrógeno del combustible es despreciable respecto a la cantidad de nitrógeno del aire, $\frac{D}{2n_{TS}} \ll (N_2)$, se obtiene el siguiente resultado,

$$E = \frac{(O_2) - \frac{(CO)}{2}}{\frac{(N_2)}{3,76} - \left[(O_2) - \frac{(CO)}{2} \right]} \quad (2.52)$$

Motz

Para el caso donde la combustión sea completa:

$$E = \frac{(O_2)}{\frac{(N_2)}{3,76} - (O_2)} \quad (2.53)$$

2.6. Ostwald Bunte

2.6.1. Combustión de Ostwald Bunte

En esta sección, se verá que en una combustión con CO como único producto de combustión incompleta, las fracciones de cada una de las especies que componen los humos no son independientes entre sí, sino que pertenecen a un mismo plano. En particular, llamaremos *triángulo de Ostwald-Bunte* a la proyección de dicho plano, donde se podrán ubicar todas las combustiones posibles para cada combinación de combustible - comburente dado.

Dado un combustible del cual se conoce su análisis último, podemos expresarlo como;



donde a , b , c , d y e son los kilogramos de cada elemento por kilogramo de combustible.

Dado que puede existir carbono sin quemar (C') en los productos (hollín), y que se emplearán los datos de Orsat que no detecta sólidos, se redefine el carbono del combustible (sin hollín, sh), como el que efectivamente se quemó (ecuación 2.54).

$$C_{sh} \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel} \right] = C_{fuel} - C' \quad (2.54)$$

Además, cuando el combustible contiene azufre, se define un carbono equivalente debido a que en general la medición de CO_2 en humos se da en forma conjunta con el SO_2 . Esto implica considerar un carbono equivalente según la ecuación 2.55.

$$C_{eq,SO_2} = \frac{e}{32}(12) \quad (2.55)$$

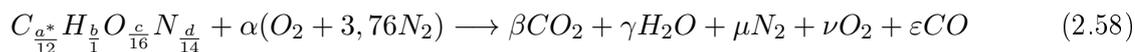
De aquí que el carbono del combustible pueda expresarse según la ecuación 2.56.

$$C_{eq,total} \left[\frac{\text{kg } C}{\text{kg } fuel} \right] = a + C_{eq,SO_2} = a + \frac{e}{32}(12) \quad (2.56)$$

El número de moles de carbono equivalente es igual a la suma del número de moles de carbono más el de azufre. Al restarle el carbono sin hollín, se obtiene el carbono equivalente (gaseoso) que efectivamente reacciona) y se define como carbono corregido (a^*) según se expresa en la ecuación 2.57.

$$a^* = a + \frac{e}{32}(12) - C' \quad (2.57)$$

A partir del carbono corregido, se expresa una nueva composición del combustible donde ya se considera el azufre y se corrige el carbono no quemado (hollín) para asumir que el único producto de combustión incompleta sea el CO . A continuación se plantea una combustión con estas consideraciones, donde solo se conoce la composición del combustible.



A partir del balance de masa, y las tres mediciones que se pueden obtener con un análisis de humos de Orsat, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones;

$$\begin{aligned} [C] & \quad \frac{a^*}{12} = \beta + \varepsilon \\ [H] & \quad b = 2\gamma \\ [O] & \quad \frac{c}{16} + 2\alpha = 2\beta + \gamma + 2\nu + \varepsilon \\ [N] & \quad \frac{d}{14} + 2(3,76\alpha) = 2\mu \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} Orsat : \quad (CO_2) & = \frac{\beta}{\beta + \mu + \nu + \varepsilon} \\ (O_2) & = \frac{\nu}{\beta + \mu + \nu + \varepsilon} \\ (CO) & = \frac{\varepsilon}{\beta + \mu + \nu + \varepsilon} \end{aligned}$$

Del sistema de ecuaciones 2.59 se tienen siete ecuaciones y seis incógnitas ($\alpha, \beta, \gamma, \mu, \nu, \varepsilon$). Esto implica que el sistema es incompatible, o que tiene una solución única y una de las ecuaciones es combinación lineal de las restantes. Debido a que el balance de masa se debe cumplir y que los datos de humos son medidos de una combustión real, no es una opción físicamente aceptable que el sistema sea incompatible.

El sistema de ecuaciones 2.59 puede reescribirse como en 2.60, y representarse en forma matricial según 2.61.

$$\begin{aligned}
(1) \quad & \beta + \varepsilon = \frac{a^*}{12} \\
(2) \quad & 2\gamma = b \\
(3) \quad & 2\beta + \gamma + 2\nu + \varepsilon - 2\alpha = \frac{c}{16} \\
(4) \quad & 2\mu - 2(3,76\alpha) = \frac{d}{14} \\
(5) \quad & \beta [(CO_2) - 1] + \mu (CO_2) + \nu (CO_2) + \varepsilon (CO_2) = 0 \\
(6) \quad & \beta (O_2) + \mu (O_2) + \nu [(O_2) - 1] + \varepsilon (O_2) = 0 \\
(7) \quad & \beta (CO) + \mu (CO) + \nu (CO) + \varepsilon [(CO) - 1] = 0
\end{aligned} \tag{2.60}$$

$$\begin{pmatrix}
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\
-2 & 2 & 1 & 0 & 2 & 1 \\
-2(3,76) & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\
0 & (CO_2) - 1 & 0 & (CO_2) & (CO_2) & (CO_2) \\
0 & (O_2) & 0 & (O_2) & (O_2) - 1 & (O_2) \\
0 & (CO) & 0 & (CO) & (CO) & (CO) - 1
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
\alpha \\
\beta \\
\gamma \\
\mu \\
\nu \\
\varepsilon
\end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
\frac{a^*}{12} \\
b \\
\frac{c}{16} \\
\frac{d}{14} \\
0 \\
0 \\
0
\end{pmatrix} \tag{2.61}$$

Como ya se dijo, una ecuación del sistema 2.60 es combinación lineal de las restantes. Esto implica que cada fila es combinación lineal de las restantes. Si representamos esto en forma de ecuaciones, cada columna representa una ecuación, o dicho de otra forma los coeficientes de cualquier columna de la matriz 2.61, puede escribirse como combinación lineal de los restantes.

$$\begin{aligned}
(\alpha) \quad 0 &= A \times 0 + B \times 0 + C \times (-2) + D \times -2(3,76) + E \times 0 + F \times 0 + G \times 0 \\
&\vdots \\
(\mu) \quad 0 &= A \times 0 + B \times 0 + C \times 0 + D \times 2 + E(CO_2) + F(O_2) + G(CO) \\
&\vdots \\
(\varepsilon) \quad 0 &= A \times 1 + B \times 0 + C \times 1 + D \times 0 + E \times (CO_2) + F \times (O_2) + G \times [(CO) - 1] \\
(T.I.) \quad 0 &= A \frac{a}{12} + B \frac{b}{2} + C \frac{c}{32} + D \frac{d}{28} + E \times 0 + F \times 0 + G \times 0
\end{aligned} \tag{2.62}$$

En particular, si tomamos los coeficientes de la variable μ (cuarta columna), se obtiene la siguiente expresión;

$$E(CO_2) + F(O_2) + G(CO) + 2D = 0 \tag{2.63}$$

La ecuación 2.63 corresponde a la ecuación general de un plano en las coordenadas (CO_2) , (CO) y (O_2) , con lo cual se demuestra que los valores medidos por Orsat no son independientes entre sí. Dado que el punto $(0, 0, 0)$ no debe pertenecer al plano, porque no tiene significado físico al no existir productos de combustión que verifiquen dicho punto, entonces $2D \neq 0$, por lo que la ecuación 2.63 puede reescribirse como sigue;

$$P(CO_2) + Q(CO) + R(O_2) = 1 \tag{2.64}$$

Debido a que las composiciones de humos medidas no pueden tomar valores negativos, los coeficientes de la ecuación 2.64 necesariamente tienen que ser positivos. Además, a partir de dicha ecuación se tiene que es posible determinar el plano a partir de conocer tres puntos particulares del mismo. Por lo que analizaremos tres puntos teóricos que dependen únicamente del combustible y comburente empleados.

■ Combustión Estequiométrica

Por definición de combustión estequiométrica se tiene; $(CO) = 0$ y $(O_2) = 0$. A partir de la ecuación del plano 2.64, estas condiciones implican que $(CO_2) = (CO_2)_{max}$. Sustituyendo en la ecuación 2.64, se obtiene:

$$P(CO_2)_{max} = 1 \implies P = \frac{1}{(CO_2)_{max}}$$

■ **Combustión donde todo el C^* se transforma en CO**

Asumiendo que todo el carbono corregido del combustible se transforma en monóxido de carbono y que no hay oxígeno sobrante; $(CO_2) = 0$ y $(O_2) = 0$. Esto implica que $(CO) = (CO)_{max}$, entonces;

$$Q(CO)_{max} = 1 \implies Q = \frac{1}{(CO)_{max}}$$

■ **Combustión con exceso infinito**

Asumiendo un exceso infinito, las concentraciones de dióxido de carbono y monóxido de carbono son despreciables frente a las del oxígeno, por lo cual se tiene que; $(CO_2) \approx 0$, $(CO) \approx 0$ y $(O_2) = (O_2)_{max}$.

$$R(O_2)_{max} = 1 \implies R = \frac{1}{(O_2)_{max}}$$

El valor de $(O_2)_{max}$ dependerá directamente del comburente empleado. En el caso más común, cuando el comburente es aire, $(O_2)_{max} = 0,21$ lo cual corresponde a la fracción molar de oxígeno en el aire. Si el comburente fuera oxígeno puro, entonces $(O_2)_{max} = 1$

Ecuación de Ostwald-Bunte

Sustituyendo los valores de P , Q y R hallados en la ecuación del plano 2.64, se obtiene la ecuación de Ostwald-Bunte (2.65).

$$\frac{(CO_2)}{(CO_2)_{max}} + \frac{(CO)}{(CO)_{max}} + \frac{(O_2)}{(O_2)_{max}} = 1 \quad (2.65)$$

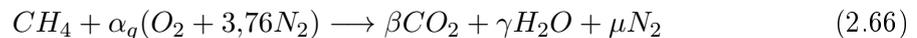
Triángulo de Ostwald-Bunte

La ecuación 2.65 representa un plano en las variables (CO_2) , (O_2) y (CO) . El corte del plano de Ostwald-Bunte con los tres planos ortogonales forma el **Triángulo de Ostwald-Bunte** (Fig 2.8). Solamente se considera el cuadrante $(CO) > 0$, $(O_2) > 0$ y $(CO_2) > 0$ porque contiene valores físicamente posibles para estas variables.

Ejemplo de cálculo de máximos de metano y aire

Determinemos los máximos de Ostwald-Bunte para la mezcla de metano y aire.

■ **Combustión Estequiométrica ($(CO_2)_{max}$):**



$$\begin{array}{l} [C] \quad 1 = \beta \\ [H] \quad 4 = 2\gamma \\ [O] \quad 2\alpha_q = 2\beta + \gamma \\ [N] \quad 3,76\alpha_q = \mu \end{array} \quad (2.67)$$

$$\alpha_q = 2 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \beta = 1 \left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \gamma = 2 \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \mu = 7,52 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol } CH_4} \right],$$

$$(CO_2)_{max} = \frac{1}{1 + 7,52} = 11,7\%$$

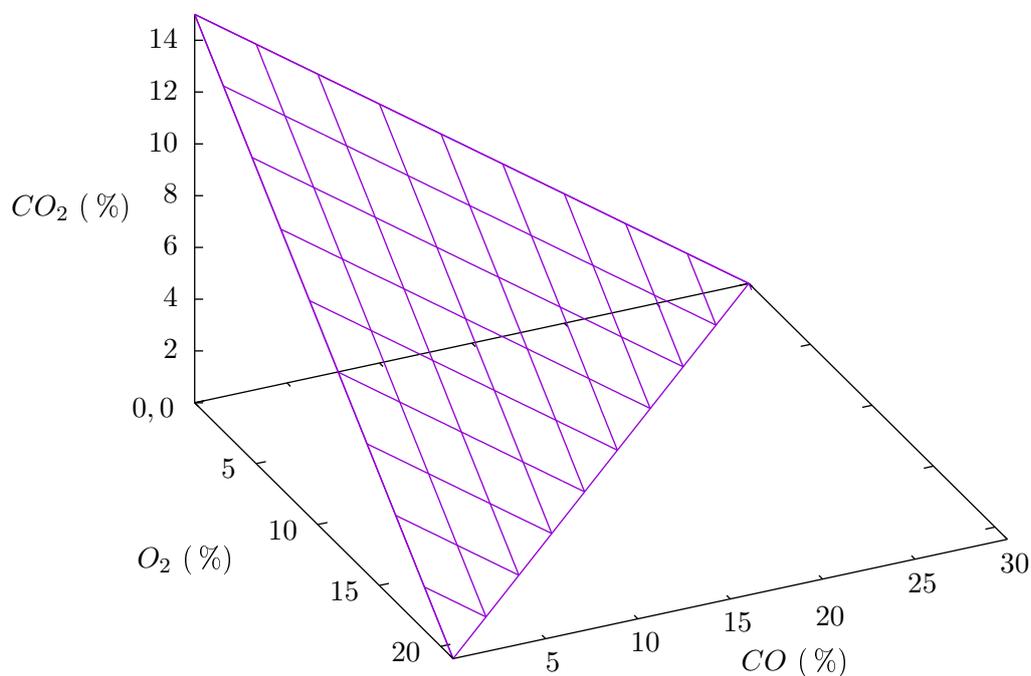
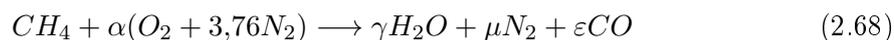


Figura 2.8: Representación gráfica de una combustión de Ostwald, triángulo de Ostwald-Bunte.

■ **Combustión donde todo el C se transforma en CO**



$$\begin{aligned} [C] \quad 1 &= \varepsilon \\ [H] \quad 4 &= 2\gamma \\ [O] \quad 2\alpha &= \varepsilon + \gamma \\ [N] \quad 3,76\alpha &= \mu \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$\alpha = 1,5 \left[\frac{\text{kmol } O_2}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \gamma = 2 \left[\frac{\text{kmol } H_2O}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \mu = 5,64 \left[\frac{\text{kmol } N_2}{\text{kmol } CH_4} \right], \quad \varepsilon = 1 \left[\frac{\text{kmol } CO_2}{\text{kmol } CH_4} \right]$$

$$(CO)_{max} = \frac{1}{1 + 5,64} = 15,1 \%$$

■ **Combustión con exceso infinito**

Como el comburente es aire, el porcentaje máximo de O_2 corresponde al porcentaje de oxígeno en el aire.

$$(O_2)_{max} = 20,8 \%$$

De esta forma, la ecuación de Ostwald-bunte para la mezcla metano aire resulta:

$$\frac{(CO_2)}{0,117} + \frac{(CO)}{0,151} + \frac{(O_2)}{0,208} = 1$$

Utilización del diagrama

La utilidad del diagrama de Ostwald Bunte reside en que es una representación gráfica del conjunto de todas las combustiones posibles para una mezcla de combustible y comburente dada. Es decir, representando los datos de humos de la combustión en el plano OB, podemos tener una idea rápida de cómo se está produciendo la misma. En realidad no se trabaja con el plano visto en tres dimensiones sino que es más manejable la proyección del plano de OB sobre el plano CO_2-O_2 (o de $CO = 0$), ver figura 2.9.

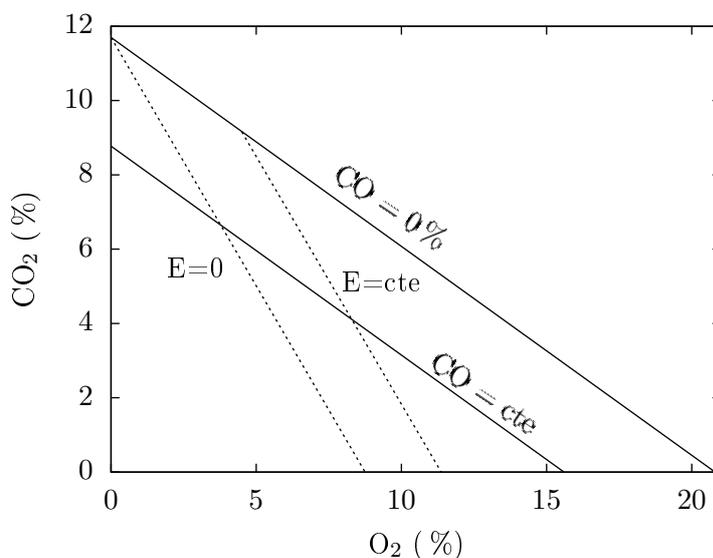


Figura 2.9: Representación gráfica de una combustión de Ostwald, triángulo de Ostwald-Bunte.

En el plano, normalmente se representan las rectas de exceso cero y de exceso constante (distinto de cero), las cuales contienen los puntos de las posibles combustiones con el exceso dado. Con esto podemos saber simplemente observando la ubicación del punto en el plano, el exceso de la combustión en cuestión. También se representan las rectas de CO constante, es decir, las rectas que contienen las posibles combustiones con un contenido de CO en humos especificado. Esto da una idea del grado de completitud de la reacción. A continuación se desarrollan las ecuaciones de las rectas de exceso constante y de CO constante.

Recta de $E=0$. Utilizaremos la ecuación de exceso en función de los datos de Orsat (2.52):

$$E = \frac{(O_2) - \frac{(CO)}{2}}{\frac{(N_2)}{3,76} - \left[(O_2) - \frac{(CO)}{2} \right]}$$

la cual es correcta para combustibles sin N (o con contenido despreciable de este elemento) y para combustiones donde se tiene únicamente CO como producto de combustión incompleta. Igualando a cero esta ecuación se tiene:

$$(O_2) - \frac{(CO)}{2} = 0 \implies (CO) = 2(O_2)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación de Ostwald Bunte (2.65):

$$\frac{(CO_2)}{(CO_2)_{max}} + \frac{2(O_2)}{(CO)_{max}} + \frac{(O_2)}{(O_2)_{max}} = 1 \implies$$

$$(CO_2) = (CO_2)_{max} \left[1 - \left(\frac{2}{(CO)_{max}} + \frac{1}{(O_2)_{max}} \right) (O_2) \right] \quad (2.70)$$

Esta expresión, es la ecuación de una recta en el plano (CO_2) - (O_2) . Para $(O_2) = 0 \implies (CO_2) = (CO_2)_{max}$, es decir que se verifica que el punto de $(CO_2)_{max}$ corresponde al de combustión completa sin exceso ($(CO) = 0$ y $(O_2) = 0$).

Rectas de E=cte. Combinando y operando con las ecuaciones de exceso en función de datos de Orsat (2.52) y OB (2.65), se obtiene la siguiente expresión:

$$\left(\frac{E}{3,76} - \frac{(CO)_{max}}{(CO_2)_{max}} \lambda \right) (CO_2) + \left[1 + E \left(\frac{4,76}{3,76} \right) - \frac{(CO)_{max}}{(O_2)_{max}} \lambda \right] (O_2) - \frac{E}{3,76} + (CO)_{max} \lambda = 0 \quad (2.71)$$

Donde $\lambda = E \left(\frac{1}{3,76} - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2}$

la cual es la ecuación de una familia de rectas parametrizadas en E. Asignando a E un valor se obtiene la recta correspondiente a ese valor de exceso.

Se puede verificar que las rectas de exceso constante pasan por el punto: $(O_2) = 1$ (100 %), $(CO_2) = -2$ (-200 %) independientemente del combustible. Es decir, cualquiera sea el combustible, las rectas de exceso constante pasan siempre por el punto (1,-2), representado en la figura 2.10. Evidentemente este punto no corresponde a los datos de una combustión real.

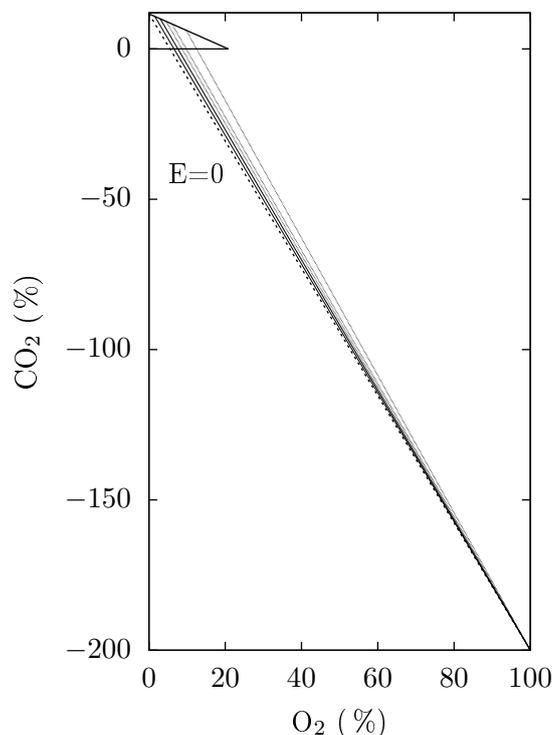


Figura 2.10: Familia de rectas de E constante en el triángulo de Ostwald-Bunte.

En realidad, a efectos prácticos, las rectas de exceso constante son prácticamente paralelas a la de exceso cero, sobre todo las de exceso cercano a cero. Esto se puede ver en la figura 2.11.

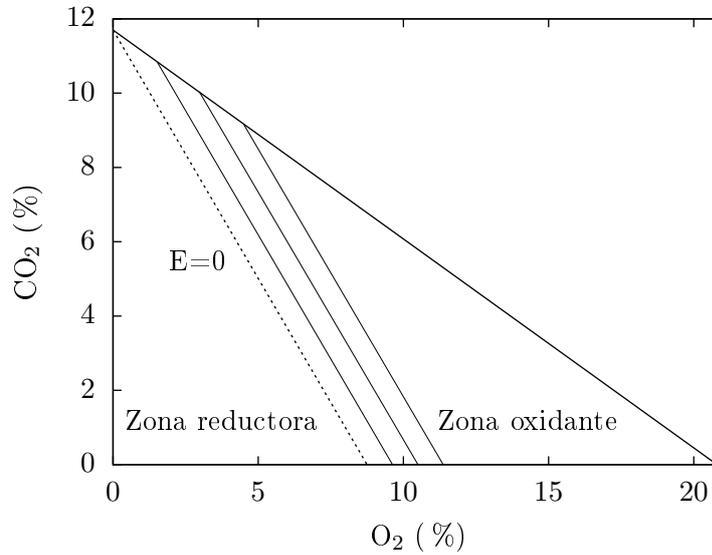


Figura 2.11: Familia de rectas de E constante en el triángulo de Ostwald-Bunte.

La recta de exceso cero divide el triángulo en dos zonas: oxidante ($E > 0$) y reductora ($E < 0$). La zona oxidante, o de exceso positivo, se encuentra limitada por la recta de exceso cero y la de (CO) cero. En esta zona caen los puntos de combustiones en que el aire utilizado es mayor al estequiométrico. Cuanto más lejos de la recta de exceso cero (hacia los (O_2) mayores), mayor el exceso. De la misma manera, la zona reductora o de defecto de aire, es la que se encuentra entre la recta de (O_2) cero y la de exceso cero. Cuanto más lejos (hacia los (O_2) menores) de la recta de exceso cero, menor el exceso.

Rectas de $CO=cte$. Dado un valor constante (k) de (CO) , a partir de la ecuación de OB (2.65) se obtiene:

$$\frac{(CO_2)}{(CO_2)_{max}} + \frac{k}{(CO)_{max}} + \frac{(O_2)}{(O_2)_{max}} = 1 \implies$$

$$(CO_2) = (CO_2)_{max} \left[1 - \left(\frac{k}{(CO)_{max}} + \frac{(O_2)}{(O_2)_{max}} \right) \right] \quad (2.72)$$

Esta es la ecuación de una familia de rectas parametrizada en k . Una característica es que la pendiente de la curva no depende de k , es decir, todas las curvas de (CO) constante son paralelas entre sí (ver figura 2.12). En particular, para $(CO) = 0$ tenemos:

$$(CO_2) = (CO_2)_{max} \left(1 - \frac{(O_2)}{(O_2)_{max}} \right) \quad (2.73)$$

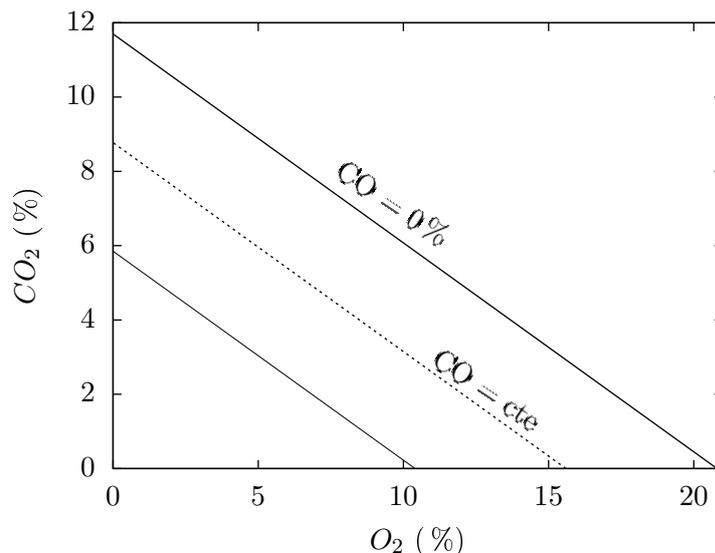


Figura 2.12: Familia de rectas de CO constante en el triángulo de Ostwald-Bunte.

2.6.2. Aplicaciones de Ostwald-Bunte

El triángulo de Ostwald Bunte es una herramienta gráfica la cual puede ser utilizada, entre otras aplicaciones, para visualizar de forma rápida las condiciones de la combustión, detectar modificaciones en la combustión a lo largo del tiempo y/o en diferentes puntos del circuito de humos y evaluar modificaciones en los flujos de combustible y/o comburente, así como en el quemador. Además, la ecuación de Ostwald Bunte es utilizada en algunos analizadores de gases para calcular el porcentaje de CO_2 a partir de resultados de O_2 y CO .

i. Modificaciones en las condiciones de la combustión a lo largo del tiempo

En equipos de pequeño porte, es usual realizar una medida composición de humos únicamente en el pie de la chimenea (figura 2.13), inmediatamente luego de que terminan las superficies de intercambio de calor. De este modo y realizando una medida periódica, se puede detectar variaciones temporales de las condiciones de la combustión, así como ajustes o modificaciones al equipo o los sistemas de quema. Veamos algunos ejemplos.

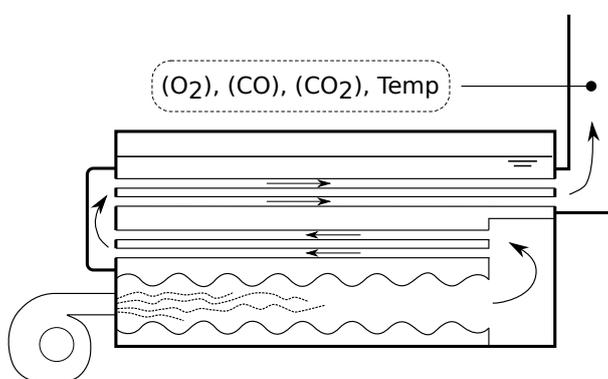


Figura 2.13: Esquema de Generador de Vapor Humotubular.

Variaciones temporales. El seguimiento periódico de ciertos parámetros de la combustión evita operar en malas condiciones y sus consecuentes ineficientes energéticas, así como problemas ambientales. En los gráficos de la figura 2.14 se muestran dos posibles evoluciones de la composición de humos en base seca. En el gráfico de la izquierda se observa que se mantiene el exceso constante pero disminuye el porcentaje de (CO_2) aumentando el porcentaje de (CO). Esto indica que si bien la relación aire-combustible se mantiene, la combustión es más incompleta por lo tanto menos eficiente. La causa de esto depende del combustible y del quemador, pero nos da un indicio de por donde buscar el problema. En gráfico de la derecha de la misma figura (2.14), la situación es que disminuyó el exceso aumentando el (CO), por lo tanto hay un problema en la relación aire combustible. Las causas pueden ser, entre otras, un problema en el circuito de aire o humos (filtros, ventilador, etc) o un aumento del flujo de combustible sin ser acompañado de un aumento de comburente apropiado.

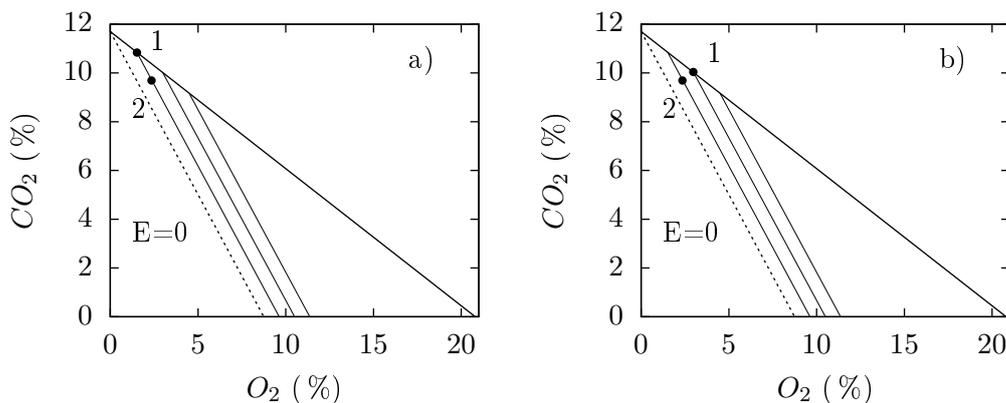


Figura 2.14: Cambios en el tiempo representados en el triángulo de Ostwald-Bunte.

Evaluación de modificaciones. En la puesta a punto de un equipo o en los posteriores monitoreos, puede ser necesario realizar modificaciones o ajustes en el sistema de quema y se debe evaluar su impacto. Por ejemplo, en los gráficos de la figura 2.15, en caso de encontrar presencia de (CO) por encima de los valores admisibles, se debe aumentar la cantidad de comburente (gráfico izquierdo) o realizar mejoras en el quemador o preparación del combustible sin modificar el exceso (gráfico derecho), a fin de disminuir el porcentaje de (CO). Otra aplicación posible es en los casos donde si bien el porcentaje de (CO) es bajo, el exceso es muy elevado, lo que también disminuye la eficiencia del sistema. En este caso (figura 2.16) se debe reducir el exceso manteniendo el porcentaje de (CO) en valores admisibles.

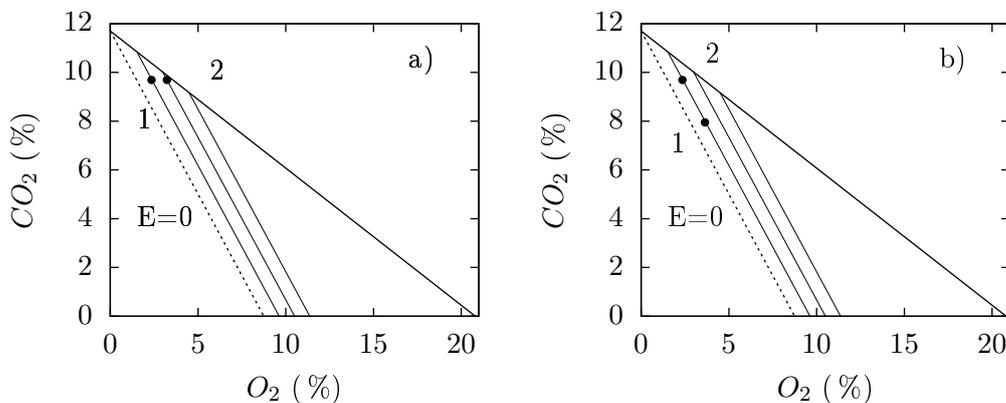


Figura 2.15: Cambios en el tiempo representados en el triángulo de Ostwald-Bunte.

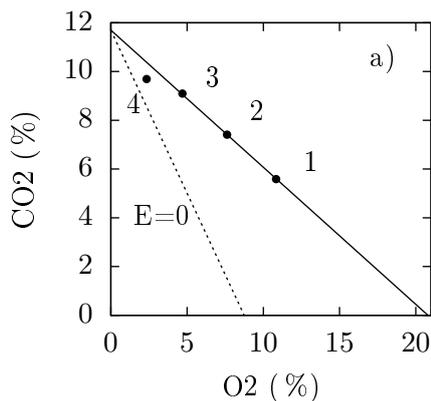


Figura 2.16: Cambios en el tiempo representados en el triángulo de Ostwald-Bunte.

ii. Modificaciones en la composición de humos a lo largo del circuito de humos

En instalaciones de mayor porte que las anteriores, suele ser usual realizar mediciones de composición de humos en varios puntos del circuito, como por ejemplo en los generadores de vapor acuotubulares, esquematizado en la figura 2.17. En este caso, donde se miden de forma simultánea varios puntos del circuito de humos, es posible identificar la ocurrencia de otros fenómenos.

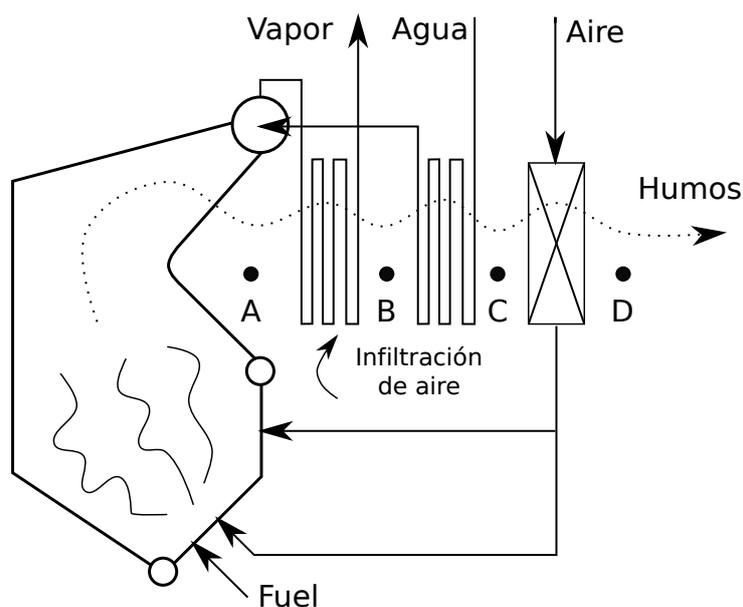


Figura 2.17: Esquema de Generador de Vapor Acuotubular.

Antes de estudiar fenómenos particulares que pueden ocurrir en el circuito de humos, veamos como se comportan las mezclas de humos en el triángulo de Ostwald Bunte.

Supongamos que se mezclan humos productos de combustión con fracciones volumétricas (molares) diferentes de CO_2 , CO y O_2 (datos de Orsat) según el esquema de la figura 2.18.

La composición final de la mezcla será:

$$(CO_2)_3 = \frac{V_1(CO_2)_1 + V_2(CO_2)_2}{V_1 + V_2} \quad (2.74)$$

$$(O_2)_3 = \frac{V_1(O_2)_1 + V_2(O_2)_2}{V_1 + V_2} \quad (2.75)$$

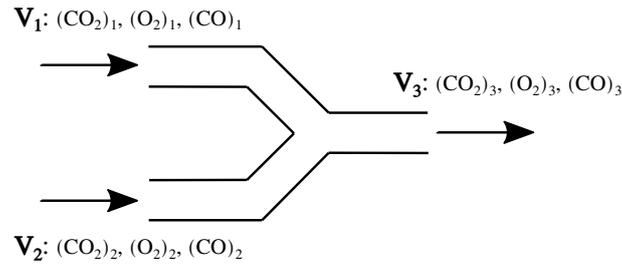


Figura 2.18: Esquema de la mezcla de gases

$$(CO)_3 = \frac{V_1(CO)_1 + V_2(CO)_2}{V_1 + V_2} \quad (2.76)$$

$$V_3 = V_1 + V_2 \quad (2.77)$$

donde V_1 , V_2 y V_3 son los gastos de humos secos medidos en unidad volumétrica o molar¹⁰ (m^3/h , $kmol/h$, $kmol/kg_{fuel}$, etc.) correspondientes a las mezclas 1, 2 y 3 respectivamente. Si trabajamos con valores volumétricos (m^3/h , m^3/kg_{fuel}) para V_1 , V_2 y V_3 , se deben expresar a la misma temperatura y presión para que la relación $m^3/kmol$ sea la misma en los tres flujos (ecuación de gas ideal).

Supongamos que:

$$(O_2)_1 < (O_2)_2, (CO_2)_1 > (CO_2)_2$$

La representación en el plano (O_2) vs (CO_2) se presenta en la figura 2.19:

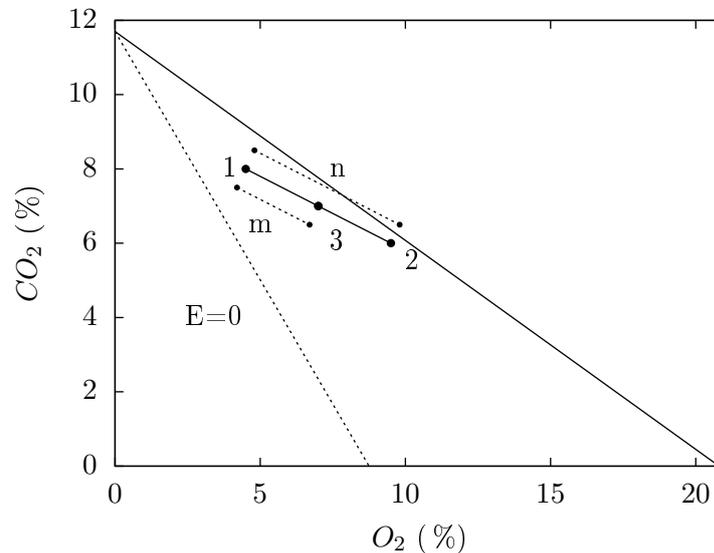


Figura 2.19: Mezcla de gases representada en el triángulo de Ostwald-Bunte.

Demostremos que el punto 3 (correspondiente a la composición de humos final) se encuentra en el segmento que une los puntos 1 y 2. También se obtendrán expresiones para hallar la relación entre los gastos de humos secos V_1 y V_2 a partir de datos geométricos y las coordenadas del punto correspondiente a la composición final si en cambio ya se tienen como datos los gastos mencionados.

¹⁰No confundir con las unidades del gasto de humos utilizado normalmente, el cual se expresa en $kg_{humos}/Unidad_{fuel}$

$$(O_2)_3 - (O_2)_1 = \frac{V_1(O_2)_1 + V_2(O_2)_2}{V_1 + V_2} - (O_2)_1 = \underbrace{\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)}_{\lambda} \underbrace{[(O_2)_2 - (O_2)_1]}_{>0} \quad (2.78)$$

$$(CO_2)_3 - (CO_2)_1 = \underbrace{\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)}_{\lambda} \underbrace{[(CO_2)_2 - (CO_2)_1]}_{<0} \quad (2.79)$$

con $0 < \lambda < 1$

de 2.78 y 2.79 se obtiene:

$$\frac{(CO_2)_3 - (CO_2)_1}{(O_2)_3 - (O_2)_1} = \frac{(CO_2)_2 - (CO_2)_1}{(O_2)_2 - (O_2)_1} = \theta < 0 \quad (2.80)$$

Si variamos λ entre 0 y 1 vemos que se describe el segmento entre los puntos 1 y 2, es decir, para $\lambda = 0$ tenemos la composición de 1 y para $\lambda = 1$ la de 2. De la ecuación 2.80 se puede despejar $(CO_2)_3$ en función de $(O_2)_3$ y se puede obtener la expresión de la recta que pasa por 1 y 2.

Ahora, si llamamos m a la longitud del segmento que une los puntos 1 y 3 y n a la del que une 1 y 2, podemos decir:

$$m^2 = [(CO_2)_3 - (CO_2)_1]^2 + [(O_2)_3 - (O_2)_1]^2 = (1 + \theta^2) [(O_2)_3 - (O_2)_1]^2$$

$$n^2 = [(CO_2)_2 - (CO_2)_1]^2 + [(O_2)_2 - (O_2)_1]^2$$

$$(1 + \theta^2) = 1 + \frac{[(CO_2)_2 - (CO_2)_1]^2}{[(O_2)_2 - (O_2)_1]^2} = \frac{\overbrace{[(O_2)_2 - (O_2)_1]^2 + [(CO_2)_2 - (CO_2)_1]^2}^{n^2}}{[(O_2)_2 - (O_2)_1]^2}$$

$$\frac{m^2}{n^2} = \frac{n^2 [(O_2)_3 - (O_2)_1]^2}{n^2 [(O_2)_2 - (O_2)_1]^2} = \frac{(V_2)^2}{(V_2 + V_1)^2}$$

$$\frac{m}{n} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (2.81)$$

$$\frac{n - m}{n} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (2.82)$$

Con estas ecuaciones se pueden obtener los gastos relativos de los flujos 1 y 2 sobre el total, o si se conocen los gastos, ubicar el punto 3 a partir de la posición de los puntos 1 y 2. También se puede utilizar las siguientes expresiones obtenidas a partir de las ecuaciones 2.78 y 2.79 en los casos en que sea más conveniente:

$$\frac{(O_2)_3 - (O_2)_1}{(O_2)_2 - (O_2)_1} = \frac{(V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad (2.83)$$

$$\frac{(CO_2)_3 - (CO_2)_1}{(CO_2)_2 - (CO_2)_1} = \frac{(V_2)}{(V_1 + V_2)} \quad (2.84)$$

$$\frac{(O_2)_2 - (O_2)_3}{(O_2)_2 - (O_2)_1} = \frac{(V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad (2.85)$$

$$\frac{(CO_2)_2 - (CO_2)_3}{(CO_2)_2 - (CO_2)_1} = \frac{(V_1)}{(V_1 + V_2)} \quad (2.86)$$

Infiltraciones de aire

En el circuito de humos de un generador de vapor se pueden producir infiltraciones de aire. Esto se manifiesta, por ejemplo, con una alteración en la composición de humos en el sentido de aumentar el contenido de O_2 .

Esta situación se puede ver como una mezcla entre dos corrientes de gases en que una es la corriente de humos obtenidos en la combustión en el hogar y la otra es una corriente de aire. De esta manera, se puede hacer el mismo razonamiento que en la sección anterior y se obtiene que el punto correspondiente a la composición final de humos (punto 3) pertenece al segmento que une el punto 1 con el de $(O_2)_{max}$, según se representa en la figura 2.20.

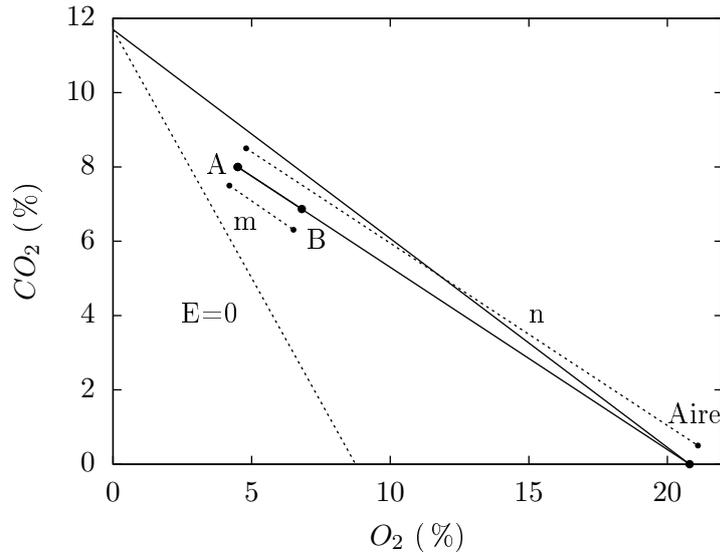


Figura 2.20: Infiltración de aire representada en el triángulo de Ostwald-Bunte.

Teniendo en cuenta la figura 2.19 de la sección anterior, el punto 2 corresponde al punto de $(O_2)_{max}$ y la ecuación 2.81 para este caso quedaría:

$$\frac{m}{n} = \frac{V_{aire\ infiltrado}}{V_B} \quad (2.87)$$

de 2.81 y 2.82 se tiene:

$$\frac{m}{n - m} = \frac{V_{aire\ infiltrado}}{V_A} \quad (2.88)$$

o combinando las ecuaciones 2.83 a 2.86, se puede obtener expresiones como las siguientes:

$$\frac{(CO_2)_A - (CO_2)_B}{(CO_2)_A} = \frac{V_{aire\ infiltrado}}{V_B} \quad (2.89)$$

de 2.83 y 2.84:

$$\frac{(O_2)_B - (O_2)_A}{(O_2)_{max} - (O_2)_B} = \frac{V_{aire\ infiltrado}}{V_A} \quad (2.90)$$

Las infiltraciones de aire fresco provocan una disminución de la temperatura de los humos, lo que puede provocar, además de una pérdida de energía transferida a los intercambiadores de calor en el circuito de humos, efectos nocivos para la caldera:

- En la combustión de combustibles que contienen cantidades apreciables de Azufre (S), como por ejemplo el Fuel Oil, éste es oxidado a anhídrido sulfuroso (SO_2), existiendo un equilibrio entre las especies SO_2 y SO_3 que depende entre otras cosas de la temperatura. El SO_3 reacciona con el agua formando ácido sulfúrico (H_2SO_4). A temperaturas de 150-180°C (dependiendo del contenido de H_2SO_4 en humos) el H_2SO_4 condensa, pudiendo producir esto un deterioro serio de las superficies metálicas (generalmente acero al carbono) con las cuales el ácido tiene contacto, ya que posee un fuerte poder corrosivo. Las partes de la caldera más susceptibles a esto son las que trabajan a menor temperatura.
- Si el combustible no contiene Azufre pero la temperatura de los gases de combustión desciende aún más, puede alcanzarse el punto en el que se llegue a condensar algo de agua. Ante la presencia de agua líquida y la siempre importante presencia de dióxido de carbono (CO_2) en los humos de combustión de combustibles tipo hidrocarburos, algo de ese dióxido de carbono se disolverá en el agua otorgándole en consecuencia un ligero carácter ácido, lo cual también puede afectar la integridad de las superficies metálicas.
- Además, un ingreso de aire extra puede provocar la post-combustión de parte del CO contenido en humos.

Pos-combustión de parte del CO en el circuito de humos

También puede suceder que en el circuito de humos, luego del hogar, se produzca la combustión de parte del CO producido en el hogar. Esto se manifiesta, en la representación $(O_2)-(CO_2)$, como una ubicación del punto 2 (final) a lo largo de la recta de exceso constante (igual al del punto 1) y en la dirección de CO decreciente (CO_2 creciente) según se representa en la figura 2.21. El corrimiento sobre la recta de exceso constante se da en los casos en que no ingresa O_2 por infiltraciones.

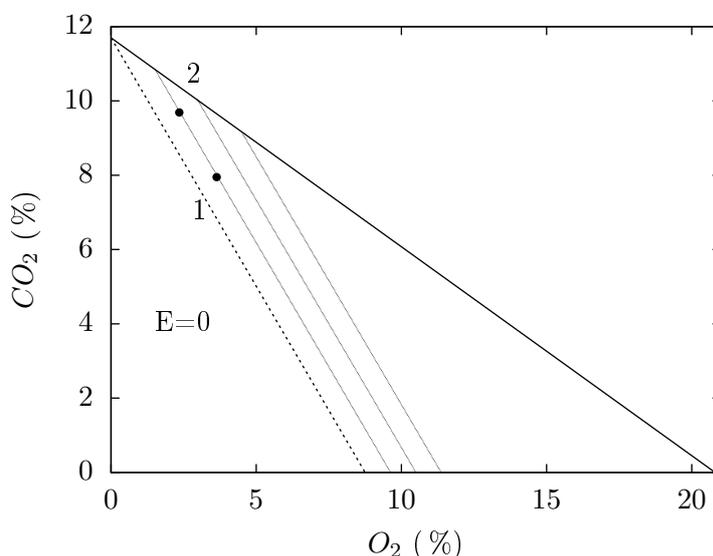


Figura 2.21: Poscombustión representada en el triángulo de Ostwald-Bunte.

El perjuicio provocado por la post-combustión del CO fuera del hogar es el de liberar calor en partes de la caldera que no están diseñadas para soportarlo. Esto es especialmente perjudicial en las partes diseñadas para trabajar a bajas temperaturas y que no están refrigeradas suficientemente, como por ejemplo el precalentador de aire (intercambiador aire – humos), el cual precalienta el aire antes de ser inyectado en el hogar utilizando parte de la energía contenida en los humos antes de salir por la chimenea.

Infiltraciones combinadas con combustión de CO en circuito de humos

Se pueden dar las dos situaciones descritas anteriormente a la vez, es decir, infiltración de aire y combustión de parte del CO en el circuito de humos. Para encontrar el gasto de aire infiltrado, se puede dividir proceso en dos subprocesos independientes. Para ello se puede pensar que primero ocurrió una infiltración y luego una pos-combustión o primero una pos-combustión y luego una infiltración. No necesariamente tiene que darse en el orden que se ha definido, pero en ambos casos el punto final será el mismo.

Para el desarrollo del análisis teórico del proceso combinado de infiltración y pos-combustión, cualquiera sea el camino que se haya asumido, hay que definirse un punto ficticio intermedio. De este modo, según la representación de la figura 2.22.

- Pos-combustión + infiltración: Proceso 1 – a – 2
- Infiltración + pos-combustión: Proceso 1 – b – 2

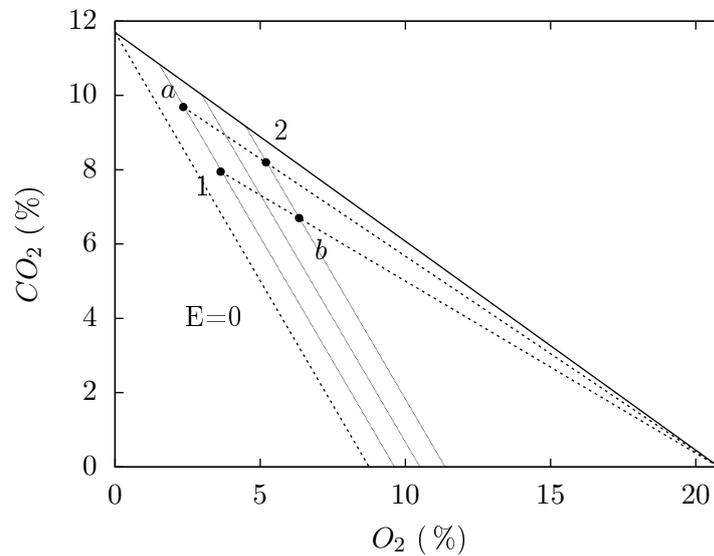


Figura 2.22: Poscombustión e infiltración de aire simultánea, representada en el triángulo de Ostwald-Bunte.

Capítulo 3

Termodinámica de la combustión

3.1. Balance de energía

Los procesos de combustión, como todos los procesos termodinámicos, tienen que cumplir las leyes de la termodinámica. En esta sección se analizará en detalle como evaluar el balance de energía, que plantea la primera ley de la termodinámica, en un sistema reactivo de combustión.

3.1.1. Primera ley de la termodinámica

Primera ley para una masa de control

En resumidas cuentas, la primera ley de la termodinámica, es una descripción de las acciones que puede sufrir un sistema desde el exterior, para cambiar su energía. En otras palabras, representa un balance de energía que debe conservarse.

Para un sistema de masa fija, la conservación de la energía se expresa por un cambio finito entre dos estados 1 y 2.

$$\Delta E = Q - W \quad (3.1)$$

Para entender lo que representa cada término de la ecuación, es necesario establecer una convención de signos. En esta ecuación se considera que, el trabajo realizado por sistema y el calor recibido por el mismo son positivos.

$$\begin{aligned} W > 0 & \quad \text{Trabajo realizado por el sistema.} \\ Q > 0 & \quad \text{Calor que entra al sistema.} \end{aligned}$$

Tanto Q como W son funciones dependientes del camino y ocurren solamente a través de las fronteras del sistema. Mientras que, $\Delta E = E_2 - E_1$, es el cambio de la energía total del sistema. Si se desprecian los efectos que no sean termo-mecánicos, la energía total, E , tiene la siguiente expresión.

$$E_i = m_i \left(u_i + \frac{1}{2} v_i^2 + gz_i \right)$$

Donde u_i es la energía interna específica, v_i la velocidad y gz_i la energía potencial específica, en el estado i . La energía es función de estado y por lo tanto no depende del proceso (o camino), simplemente del estado final e inicial.

Se puede simplificar si se consideran exclusivamente los efectos termodinámicos de la energía, aproximando la energía total a la energía interna, $U_i = m_i u_i$.

$$\Delta U = Q - W \quad (3.2)$$

Que en su forma diferencial se expresa de la siguiente forma

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.3)$$

donde el diferencial de trabajo puede ser expresado, a partir de su definición, como PdV .

$$dU = \delta Q - PdV \quad (3.4)$$

Nótese que la descripción del primer principio corresponde a una masa de control, que dicho en términos matemáticos, se puede decir que la expresión está definida en coordenadas de Lagrange.

Balance de energía para un volumen de control

Cuando se utilizan coordenadas de Euler, o se evalúa en un volumen de control, por el cual puede pasar masa a través de su frontera (sistema abierto), el primer principio se puede escribir de la siguiente forma.

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{vc} = (\dot{Q})_{vc} - (\dot{W})_{vc} + \sum_i \dot{m}_e h_e - \sum_j \dot{m}_s h_s \quad (3.5)$$

donde el subíndice vc se refiere al volumen de control. Asumiendo, nuevamente que la energía potencial y cinética es despreciable frente a la energía interna.

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{vc} = (\dot{Q})_{vc} - (\dot{W})_{vc} + \sum_i \dot{m}_e h_e - \sum_j \dot{m}_s h_s \quad (3.6)$$

se debe tener en cuenta que esta versión simplificada de la ecuación del primer principio implica que:

- El volumen de control es fijo, relativo a un sistema de coordenadas inercial.
- Las propiedades del fluido de control en cada entrada y salida son uniformes.
- Hay i entradas (e) y j salidas (s) del volumen de control.

3.1.2. Breve repaso de propiedades termodinámicas

Para poder evaluar la ecuación termodinámica del primer principio, es necesario poder evaluar las propiedades de los sistemas. A continuación se presentará un breve repaso de propiedades, que hay que tener presente para poder evaluar adecuadamente un sistema termodinámico.

- **Propiedades extensivas:** Dependen de la cantidad de sustancia considerada. En general se denotan con letras mayúsculas, ejemplo: V para el volumen, U para la energía interna total, H para la entalpía.
- **Propiedades intensivas:** Expresadas por unidad de sustancia (masa o mol). Su valor numérico es independiente de la cantidad de sustancia presente. Generalmente denotadas con letras minúsculas¹, ejemplo: volumen específico v , entalpía específica h , calor específico c_p .

¹En general se utiliza la P mayúscula para la presión, aunque sea una magnitud intensiva.

Ecuación de estado de un gas ideal

La ecuación de estado de un gas ideal propone una relación entre la presión (P), temperatura (T), volumen (V) y la cantidad de materia que hay en un sistema (cuantificada por su masa, m , o por los moles, n). El comportamiento ideal de un gas ignora las fuerzas intermoleculares, así como el volumen de la molécula y cumple las siguientes ecuaciones.

$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ PV &= mR_gT \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $R = 8,314472 \text{ kJ/kmolK}$ es la constante universal de los gases, R_g la constante de cada gas (que es igual al cociente entre R y la masa molar del gas).

Es fácil deducir a partir de la ecuación 3.7, que se cumplen las siguientes relaciones entre variables de estado de un gas ideal, con variables intensivas, donde ρ es la densidad.

$$\begin{aligned} Pv &= R_gT \\ P &= \rho R_gT \end{aligned} \quad (3.8)$$

Entalpía y energía interna

A continuación se verán las diferentes formas que definen las variaciones de entalpías o energías internas, que es necesario cuantificar para poder evaluar las funciones termodinámicas del primer principio en sistemas de combustión.

La entalpía y la energía interna tendrán tres componentes complementarios, o bien, podrán cambiar por tres fenómenos: la diferencia de entalpía (o energía interna) debido únicamente al cambio de temperatura se le denomina entalpía (energía interna) sensible. La diferencia de entalpía (energía interna) debido a estar en estados de agregación diferente se le denomina entalpía (energía interna) latente. Por último, la diferencia de entalpía (energía interna) entre un reactivo combustible y sus productos se le denomina entalpía (energía interna) química. La suma de las tres compondrán la entalpía (energía interna) total del sistema.

Ecuación de estado calorífica

La ecuación de estado calorífica relaciona la entalpía o la energía interna específica de una sustancia pura, con dos variables intensivas, que pueden ser la temperatura y la presión o el volumen específico:

$$\begin{aligned} u &= u(T, v) \\ h &= h(T, P) \end{aligned}$$

Diferenciando estas dos ecuaciones se tiene,

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (3.9)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.10)$$

Si se define el calor específico como la cantidad de calor necesaria, por unidad de masa, para aumentar un grado de temperatura.

$$c = \frac{\delta q}{\delta T}$$

dado que el calor depende del proceso, se pueden diferenciar varios calores específicos, que serán caracterizados según el proceso en el que fluye el calor.

Considerando un proceso a volumen constante ($dV = 0$), a partir del primer principio (ecuación 3.4), escribiéndola por unidad de masa y la ecuación 3.9, se puede ver que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv &= \delta q - Pdv \\ \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv &= \delta q \end{aligned}$$

como el proceso es a volumen constante

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = \delta q$$

o bien

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\delta q}{\delta T}\right)_v$$

por lo tanto

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

donde el subíndice v denota que el proceso es a volumen constante. De la misma forma se puede ver que

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P$$

donde el subíndice P denota que el proceso es a presión constante.

Con estos resultados y considerando que para gases ideales se cumple que:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0$$

sustituyendo en las ecuaciones 3.9 y 3.10, se tiene que

$$\begin{aligned} du &= c_v dT \\ dh &= c_p dT \end{aligned}$$

Integrando du y dh

$$u(T) - u_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_v dT \quad (3.11)$$

$$h(T) - h_{ref} = \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad (3.12)$$

Se debe especificar un punto de referencia para calcular la entalpía y la energía interna, por ejemplo sea un valor de h_{ref} asociado a una temperatura T_{ref} ². Más adelante se verá una referencia adecuada.

Tanto para gases reales como para gases ideales, los calores específicos generalmente son función de las temperaturas. La energía interna de una especie a nivel molecular puede entenderse como una composición de tres movimientos: traslación, vibración y rotación. Éstos son fuertemente dependientes de la temperatura, quiere decir que al aumentar la temperatura se aumenta la energía de las moléculas. Las especies monoatómicas solo presentan movimientos de traslación, mientras que las diatómicas y triatómicas presenta los tres (traslación, vibración y rotación). Generalmente cuanto más compleja es la molécula más grande es el calor específico molar.

²Nótese que una vez que se define un punto de referencia, tanto para la entalpía o para otra función termodinámica, quedan definidas las demás funciones: si $h_{ref}(T_{ref}) = 0$, sabiendo que $h = u + pv$, se evalúa la entalpía en el punto de referencia $h_{ref} = u_{ref} + (pv)_{ref}$ y aplicando la ecuación de gas ideal, se tiene que $u_{ref} = -RT_{ref}$.

Calor latente de vaporización (entalpía, h_{fg})

Una sustancia en estado de saturación a una temperatura y presión puede estar en estados de agregación diferentes y su entalpía no será la misma. Por ejemplo, el agua a temperatura atmosférica puede estar en estado líquido o gaseo (vapor).

Se define el calor latente de vaporización, h_{fg} , como el calor requerido, en un proceso a presión constante, para vaporizar una unidad de masa de líquido a una temperatura determinada y es igual a la diferencia de entalpías entre el estado vapor y el líquido.

$$h_{fg} = h_{\text{vap.}}(T, P) - h_{\text{liq.}}(T, P)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona las variables termodinámicas en las condiciones de saturación con el h_{fg} ,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T_{\text{sat}}\Delta v}$$

esta ecuación puede simplificarse si se considera que el volumen específico del vapor es mucho mayor que el del líquido.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}}{T_{\text{sat}}v_g}$$

si se utiliza la ecuación 3.7 se puede escribir

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fg}P_{\text{sat}}}{T_{\text{sat}}^2 R_g}$$

Entalpía y energía interna química

Es la entalpía que potencialmente puede liberar una sustancia combustible en una reacción química, h_q . De la misma forma se define la energía interna química, u_q . Por lo tanto, según este enfoque, la entalpía química (o energía interna química) de los compuestos que no son combustibles será cero.

Por otro lado, dado que una reacción de combustión es la rotura de los enlaces de los reactivos (las moléculas de combustible y de aire) que se recombinan en moléculas de productos, otra forma de cuantificar entalpía química puede ser a partir de la entalpía necesaria para formar la molécula de cada especie. A esta variación de entalpía se le llama entalpía de formación, h_f° . La diferencia entre la entalpía de formación de reactivos y productos representará la entalpía química que puede liberar un combustible en el proceso de oxidación (combustión). Más adelante se profundizará en este concepto.

Entalpía y Energía interna total

Como se mencionó anteriormente la evaluación de las entalpías y energías internas será a partir de tres componentes.

$$h = h_s + h_l + h_q$$

$$u = u_s + u_l + u_q$$

Donde los subíndices s , l y q corresponden a la clasificación de sensible, latente y químico respectivamente.

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

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

En este texto se trabajará con el origen de entalpías sensible: $h = 0\text{kJ/kg}$ a una T_{ref} (para todos los compuestos del sistema). Para aquellos compuestos que pueden encontrarse en diferentes estados a la misma temperatura de referencia, se deberá establecer uno de esos estados como referencia, por ejemplo, el origen de entalpía para el agua será T_{ref} y estado líquido (o vapor).

De esta forma, se puede definir un estado de referencia para el cual la entalpía sensible y latente es cero, como:

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

Para determinar la componente sensible de la entalpía se utiliza la ecuación 3.12. Para gases ideales existen funciones polinómicas que ajustan el resultado, que se pueden representar en tablas.

Para determinar la componente latente basta con verificar en qué estado se encuentran los elementos que pueden encontrarse en diferentes estados y compararlos con el estado de referencia. En la mayoría de los procesos de combustión el compuesto que puede estar en dos estados diferentes es el agua. Si tenemos agua en estado de vapor y la referencia para el agua es el estado líquido, entonces

$$h_l = x_{H_2O}h_{fg}$$

en cambio si tenemos agua en estado líquido y la referencia es estado de vapor, entonces

$$h_l = x_{H_2O}(-h_{fg})$$

donde x_{H_2O} representa la fracción másica de agua que hay en la mezcla y h_{fg} es la entalpía de vaporización a la temperatura de referencia³.

Cuando el agua se encuentra en el mismo estado que la referencia la entalpía latente será cero ($h_l = 0$).

A modo de ejemplo la entalpía de una mezcla, que contenga agua vapor, medida según el origen: $T = 25^\circ\text{C}$ y agua líquida, es

$$h = \sum_i \left(x_i \int_{T_{ref}}^T c_{p,i} dT \right) + x_{H_2O}h_{fg} + \sum_j (x_j h_{q,i}) \quad (3.13)$$

Donde el subíndice i representa todos los compuestos de la mezcla, mientras que el subíndice j , sólo aquellos que tienen entalpía química⁴.

³Si se utiliza una base molar para la entalpía de vaporización y se escriben los términos por unidad de combustible, las entalpías latentes anteriores se pueden escribir de la siguiente forma

$$\begin{aligned} h_l &= \gamma \tilde{h}_{fg} \\ h_l &= \gamma(-\tilde{h}_{fg}) \end{aligned}$$

donde γ representa la cantidad de moles de agua que hay en la mezcla por unidad de combustible (en masa o molar).

⁴Más adelante se verá que hay dos enfoques equivalentes para cuantificar la entalpía química, uno considerando el poder calorífico de aquellos elementos combustibles y otro considerando la entalpía de formación para todos los elementos.

En la siguiente sección se presentará una forma de cuantificar la entalpía química h_q para completar el cálculo de h .

3.1.3. Poder calorífico

En esta sección presentaremos una forma de cuantificar la entalpía y la energía interna química. Utilizando el primer principio (ecuación 3.6), en un proceso determinado, trataremos de aislar el término de entalpía química (energía interna química), para poder cuantificarlo.

Relación entre entalpía química y poder calorífico

Se define un sistema arbitrario que puede representarse en un esquema como el de la figura 3.1, que cumple las siguientes características: una reacción de **combustión completa** de un combustible⁵, en un proceso estacionario, donde la **temperatura de reactivos es igual a la temperatura de los productos** y el **agua en los productos se encuentra en estado de vapor**.

Para que los productos puedan salir a la misma temperatura que los reactivos, es necesario retirar calor del sistema. La cantidad de calor extraído se puede obtener a partir de las entalpías totales de entrada y salida mediante el primer principio.

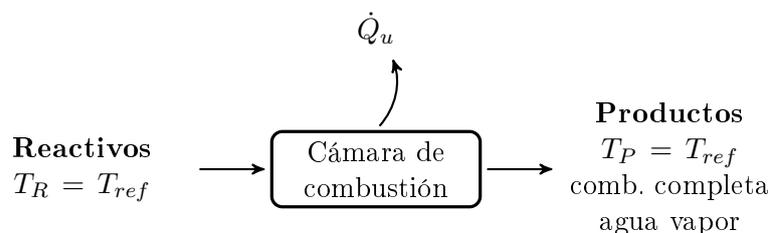


Figura 3.1: Esquema de una cámara de combustión

Utilizando la ecuación 3.6 y considerando que el calor que entra al volumen de control es $-\dot{Q}_u$, que el sistema es estacionario, que la cámara de combustión es un recipiente rígido, por lo tanto no cambia su volumen y el trabajo es cero, se puede escribir la siguiente relación

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

con una sola entrada y salida, se reduce a

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_e h_e - \dot{m}_s h_s$$

Considerando que la entrada y salida son reactivos y productos se puede escribir⁶.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R h_R - \dot{m}_P h_P$$

O escrito de forma extendida, se tiene.

⁵En general el dato del poder calorífico se presenta por unidad de combustible seco, debido a que su valor no cambiará al variar la humedad del combustible.

⁶esta ecuación se podría simplificar sacando de factor común la masa, dado que el sistema es estacionario y la masa se conserva

$$\dot{Q}_u = \dot{m}(h_R - h_P)$$

Se define la entalpía de reacción, Δh_r (por unidad de masa de mezcla),

$$\Delta h_r = (h_R - h_P)$$

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R (h_s + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P (h_s + h_q + h_l)_P$$

Estableciendo el origen de entalpías en T_{ref} y *agua vapor*. Sabiendo que la temperatura de los reactivos es igual a la temperatura de los productos y a su vez igual a la temperatura de referencia, entonces la entalpía sensible será cero para los dos.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R (\cancel{h}_s + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P (\cancel{h}_s + h_q + h_l)_P$$

También sabemos que la combustión es completa, por lo tanto no hay productos combustibles en los humos.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R (\cancel{h}_s + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P (\cancel{h}_s + \cancel{h}_q + h_l)_P$$

Sabemos que el combustible no contiene agua y que el agua producto de la combustión sale en estado de vapor, el mismo estado que el origen, por lo tanto.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R (\cancel{h}_s + h_q + \cancel{h}_l)_R - \dot{m}_P (\cancel{h}_s + \cancel{h}_q + \cancel{h}_l)_P$$

de esta forma, bajo las condiciones impuestas podemos decir que.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R (h_q)_R \Rightarrow \dot{Q}_u = \dot{m}_R x_f (h_q)_f \Rightarrow \dot{Q}_u = \dot{m}_f (h_q)_f$$

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f (h_q)_f$$

$$(h_q)_f = \frac{\dot{Q}_u}{\dot{m}_f}$$

Dado que el proceso es estacionario la ecuación anterior se puede escribir como

$$(h_q)_f = \frac{Q_u}{m_f}$$

Se define el **poder calorífico** de un combustible como: El calor liberado, por unidad combustible (masa, mol o volumen), en una reacción de combustión completa, donde el estado de los productos es igual al estado de los reactivos.

$$(h_q)_f = \frac{Q_u}{m_f} = Q_p$$

El subíndice p se refiere a que el cálculo del poder calorífico se hizo en un arreglo a presión constante. Nótese que el Q_p es el poder calorífico a T_{ref} , porque es la temperatura a la que entran los reactivos y salen los productos y a su vez, es la considerada de referencia para que las entalpías sensibles sean cero.

¿Qué pasa si en la combustión de ese sistema arbitrario el agua no sale en estado de vapor?, por el balance de energía, el calor liberado en la combustión será diferente (mayor). Por esta razón se definen dos poderes caloríficos. Dependiendo del estado del agua en la salida (bajo las condiciones en que se mide el poder calorífico).

- Q_p^s : Poder calorífico superior (en inglés se utiliza higher heating value HHV), cuando el agua en los productos sale completamente en estado líquido, en un ensayo a presión constante.
- Q_p^i : Poder calorífico inferior (en inglés se utiliza lower heating value LHV), cuando el agua en los productos sale completamente en estado vapor, en un ensayo a presión constante.

En el caso del ejemplo se demuestra que el valor que adquiere la entalpía química para el origen $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y *agua vapor*, es igual al poder calorífico inferior, Q_p^i ⁷.

$$(h_q)_f = Q_p^i \quad (3.14)$$

De la misma forma se puede demostrar que, para el caso en que las condiciones son las mismas que el la definición anterior, pero con el agua saliendo en estado líquido, si se utiliza un estado de referencia con origen de entalpía T_{ref} y *agua líquido* se cumple que el valor que adquiere la entalpía química es igual al poder calorífico superior, Q_p^s .

$$(h_q)_f = Q_p^s$$

En la tabla 3.1, se presentan valores típicos de poderes caloríficos superiores e inferiores para diferentes combustibles a 25°C .

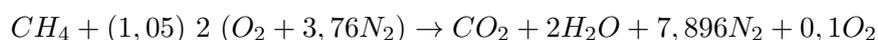
Tabla 3.1: Poder Calorífico a 298K de algunos combustibles

Sustancia	Símbolo	Estado	Q_p^i (kJ/kmol)	Q_p^s (kJ/kmol)
Acetileno	C_2H_2	Gas	1.256.439,84	1.300.482,88
Amoníaco	NH_3	Gas	316.760,10	382.824,66
Benceno	C_6H_6	Gas	3.171.603,58	3.303.732,70
Butano-n	C_4H_{10}	Gas	2.658.813,52	2.879.028,74
Butano-1	C_4H_8	Gas	2.542.931,69	2.719.103,86
Carbono	C	Sólido	393.776,08	393.776,08
Monóxido de Carbono	CO	Gas	283.178,82	283.178,82
Tetracloruro de Carbono	CCl_4	Gas	287.012,68	287.012,68
Dodecano-n	$C_{12}H_{26}$	Gas	7.580.093,80	8.152.653,35
Etano	C_2H_6	Gas	1.428.792,81	1.560.921,94
Etileno	C_2H_4	Gas	1.323.846,90	1.323.846,90
Heptano-n	C_7H_{16}	Gas	4.504.393,06	4.856.737,40
Hexano-n	C_6H_{14}	Gas	3.889.269,66	4.197.570,96
Hidrógeno	H_2	Gas	241.988,25	286.031,29
Ácido Sulhídrico	H_2S	Gas	221.828,81	265.871,85
Metano	CH_4	Gas	802.359,0	890.940,99
Octano-n	C_8H_{18}	Gas	5.119.516,46	5.515.903,85
		Líquido	5.077.983,41	5.474.370,79
Pentano-n	C_5H_{12}	Gas	3.274.271,87	3.538.530,12
Propano	C_3H_8	Gas	2.045.364,84	2.221.537,01
Etanol	C_2H_5OH	Líquido	1.236.006,90	1.368.136,02

Ejemplo de balance de energía a un volumen de control

Se desea evaluar el calor liberado a partir de la quema de 0.03 kmol/s de Metano (CH_4) con aire en exceso de 5 %, en una cámara de combustión a presión atmosférica, cuando en los humos solamente hay productos de combustión completa y salen a 200°C , como se muestra en la figura 3.2.

Ecuación química, para un exceso del 5 % es,



⁷El poder calorífico es igual a su entalpía de reacción pero con signo opuesto (se toma como positivo saliente del volumen de control).

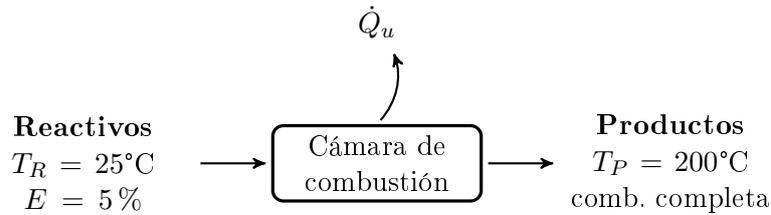


Figura 3.2: Combustión de metano con aire.

Si se considera un origen de entalpías a $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$, y el agua en estado de vapor, el balance de energía se puede escribir como

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & \dot{n}_{CH_4}[(h_q + h_s + h_l)_{CH_4} + G_a(h_q + h_s + h_l)_{air}] \\ & - \dot{n}_{CH_4}[(h_q + h_s + h_l)_{CO_2} + 2(h_q + h_s + h_l)_{H_2O} \\ & + 7,896(h_q + h_s + h_l)_{N_2} + 0,1(h_q + h_s + h_l)_{O_2}] \end{aligned} \quad (3.15)$$

La entalpía sensible y latente de los reactivos será cero, porque entran a 25°C y no contienen agua. También se sabe que la entalpía química del aire es cero (porque no es combustible). La entalpía química del combustible es igual a su poder calorífico inferior dado que el origen de entalpías es con el agua en estado de vapor.

Por otro lado, en los productos sabemos que la combustión es completa, por lo tanto la entalpía química es cero. Con el agua en los humos hay que hacer una deducción un poco más detallada. El agua que sale en los productos está a 200°C , que es mayor que la temperatura de saturación a presión atmosférica (100°C), también sabemos que la presión parcial del agua nunca alcanzará la presión atmosférica, porque es la presión total y el agua se encuentra en una mezcla de gases. Esto nos permite deducir que el agua no alcanzará nunca la presión de saturación, por lo tanto no podrá haber agua condensada en los humos. Toda el agua de los humos estará en estado de vapor (sobrecalentado) y como el origen de entalpías para el agua es agua en estado de vapor, la entalpía latente será cero.

Con estas simplificaciones, la ecuación de balance de energía se reduce a la siguiente expresión.

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

Evalutando cada entalpía se obtiene

$$\dot{Q}_u = \dot{n}_{CH_4}[(Q_{p,CH_4}^i)|_{T_{ref}}] - \dot{n}_{CH_4} [(h_s,CO_2) + 2(h_s,H_2O) + 7,896(h_s,N_2) + 0,1(h_s,O_2)] \Big|_{T_{ref}}^{T_P} \quad (3.16)$$

Sustituyendo por los valores correspondientes

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & 0,03 \frac{\text{kmol}_f}{s} \left[802.854,91 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}_f} \right] \\ & - 0,03 \frac{\text{kmol}_f}{s} \left[1 \frac{\text{kmol}_{CO_2}}{\text{kmol}_f} \left(7.119,6 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}_{CO_2}} \right) + 2 \frac{\text{kmol}_{H_2O}}{\text{kmol}_f} \left(5.982,7 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}_{H_2O}} \right) \right. \\ & \left. + 7,896 \frac{\text{kmol}_{N_2}}{\text{kmol}_f} \left(5.118,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}_{N_2}} \right) + 0,1 \frac{\text{kmol}_{O_2}}{\text{kmol}_f} \left(5.254,0 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}_{O_2}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

El resultado del calor liberado es

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

Relaciones entre poderes caloríficos superior e inferior

Para encontrar una relación entre las definiciones de los poderes caloríficos se analizará un sistema que cumpla la definición de uno de los poderes caloríficos, pero consideraremos el origen del agua tal que la entalpía química sea el otro.

Por ejemplo, en el caso presentado en la figura 3.3, se puede ver que es un sistema que cumple la definición de poder calorífico, y como el agua sale en estado líquido, se sabe que el calor útil por unidad de masa de combustible es igual al poder calorífico superior, Q_p^s .

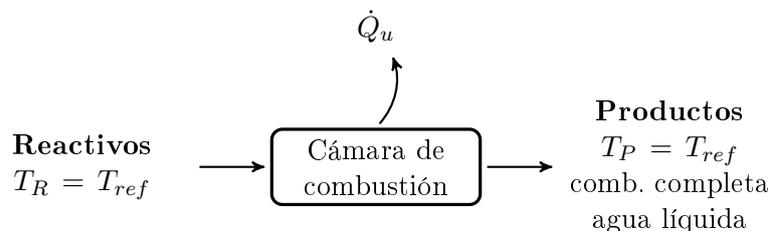


Figura 3.3: Esquema de una cámara de combustión, donde el sistema cumple la definición de poder calorífico superior.

Considerando el balance de energía (con origen de entalpía, $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y *agua vapor*), se tiene que,

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R(h_s + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P(h_s + h_q + h_l)_P$$

Sabiendo que la temperatura de los reactivos es igual a la de los productos, e igual a la temperatura de referencia, entonces la entalpía sensible es cero.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R(\cancel{h_s} + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P(\cancel{h_s} + h_q + h_l)_P$$

Como la combustión es completa, la entalpía química de los productos es cero.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R(\cancel{h_s} + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P(\cancel{h_s} + \cancel{h_q} + h_l)_P$$

Si se considera que no hay agua en los reactivos, su entalpía latente es cero, pero en los productos hay agua por lo tanto no se cancela el término latente.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R(h_q)_R - \dot{m}_P(h_l)_P$$

Teniendo en cuenta que, en los reactivos sólo el combustible tiene entalpía química y en los productos, sólo el agua tiene entalpía latente y se encuentra en estado líquido, que es un estado de agregación diferente al origen (*agua vapor*) esta expresión se puede escribir como,

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f(h_q)_f - \dot{m}_{H_2O}(-h_{fg})_P$$

donde el h_{fg} es el cambio de estado del agua a la temperatura del origen de referencia, T_{ref} .

Dividiendo la expresión por el flujo de combustible e integrando en el tiempo⁸

$$\frac{Q_u}{m_f} = (h_q)_f + \gamma h_{fg}$$

Como se demostró en la sección anterior, el valor de la entalpía química cuando el origen es *agua vapor*, $(h_q)_f = Q_p^i$

⁸Nótese que en esta demostración no se considera el agua de constitución, por lo tanto el γ que aparece en la ecuación corresponde al agua de formación (de la combustión del hidrógeno) exclusivamente.

$$\frac{Q_u}{m_f} = Q_p^i + \gamma h_{fg}$$

Pero también se sabe que el calor útil por unidad de masa de combustible es igual al poder calorífico superior, Q_p^s , entonces aplicando la definición del poder calorífico superior y el resultado de la entalpía química para el origen de *agua vapor* tenemos,

$$Q_p^s = Q_p^i + \gamma h_{fg} \quad (3.18)$$

El poder calorífico superior suele llamarse poder calorífico bruto y es una medida de la entalpía química idealmente disponible en el combustible.

Poder Calorífico inferior neto

Cuando el combustible contiene agua líquida, no se puede utilizar toda la entalpía almacenada que dispone ese combustible, dado que parte de esa entalpía se utilizará para evaporar el agua líquida.

A partir de la norma EN 14918:2009, se puede definir el poder calorífico neto como el calor liberado por unidad de masa de combustible, en una combustión completa, en la que toda el agua de los productos de reacción permanece como vapor de agua, siendo el resto de productos como para el poder calorífico bruto, todo a la temperatura de referencia. Aquí el detalle es que el combustible puede tener agua líquida en los reactivos.

Si aplicamos esta definición a un sistema como el de la figura 3.4. Se puede escribir el balance de energía de la siguiente forma, considerando origen de entalpías a $T = 25^\circ\text{C}$ y *agua vapor*. La ecuación de balance de energía tiene la siguiente forma.

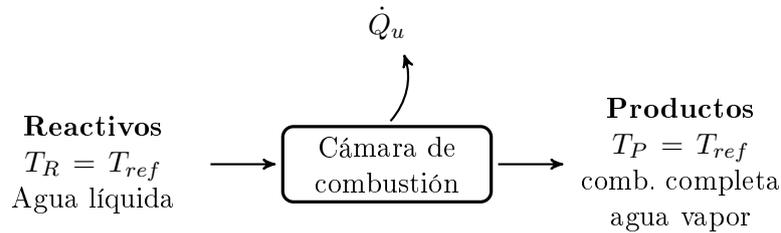


Figura 3.4: Esquema de una cámara de combustión

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_R(h_s + h_q + h_l)_R - \dot{m}_P(h_s + h_q + h_l)_P$$

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f \left[(h_q + h_s + h_l)_f + G_a (h_q + h_s + h_l)_{air} \right]_R - \dot{m}_f [h_q + h_s + h_l]_P$$

Teniendo en cuenta que todo está a temperatura de referencia, que no hay sustancias combustibles en los productos, que el agua en los reactivos está en estado líquido y en los productos está en estado de vapor, la ecuación se puede simplificar.

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f \left[(h_q)_f + (h_l)_f \right]_R$$

Dado que el origen es agua vapor, la entalpía latente del combustible, $(h_l)_f$, es la fracción de agua en los reactivos por unidad de masa de combustible multiplicado por $-h_{fg}$

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f \left[(h_q)_f + \gamma_c (-h_{fg}) \right]$$

Como se eligió el origen de entalpías para el agua en estado de vapor, se puede utilizar el resultado de la ecuación 3.14 para el valor de h_q .

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_f [Q_p^i + \gamma_c (-h_{fg})]$$

Dividiendo por la masa de combustible, integrando en el tiempo y aplicando la definición de poder calorífico neto, se tiene que.

$$Q_p^n = Q_p^i - \gamma_c h_{fg} \quad (3.19)$$

A partir de la definición del poder calorífico neto, se puede identificar la calidad del combustible mediante su capacidad para producir un calor útil, donde se tiene en cuenta la pérdida de calor debida a la evaporación del agua de constitución.

Nótese que ambos poderes caloríficos pueden estar expresados por unidad de combustible seco o por unidad de combustible húmedo. Es usual encontrar en algunas bibliografías el poder calorífico neto por unidad de combustible húmedo. Esto resulta muy práctico, dado que se puede saber la máxima energía útil que se puede obtener del combustible simplemente con conocer su peso total.

Por otro lado se debe tener en cuenta que al realizar balances de energía utilizando el poder calorífico neto (en cualquier base) hay que ser consistente tanto en la base del combustible, como en no incluir dos veces la entalpía latente del mismo en la ecuación. Por eso se recomienda utilizar el dato del poder calorífico neto como una guía, para evaluar el combustible según su calidad para producir calor útil; y utilizar el poder calorífico inferior para los balances de energía.

Combustibles que cambian de estado

Técnicamente se sabe que las reacciones de combustión pueden existir en las fases gaseosa y sólida, por lo que si un combustible se encuentra en estado líquido, primero se evaporará y serán los gases que reaccionarán con el oxidante. Dado que la evaporación siempre debe ocurrir, este efecto se contabiliza directamente en el valor del poder calorífico y lo que se calcula es el calor liberado después de la evaporación del combustible.

Sin embargo, se sabe que por el balance de energía, se debe cumplir que.

$$Q_{p,gas}^s = Q_{p,liq}^s + h_{fg,fuel}$$

$$Q_{p,gas}^i = Q_{p,liq}^i + h_{fg,fuel}$$

Poder Calorífico de una masa de control

En los procesos de combustión a volumen contante no hay flujos de entrada y salida de masa. Por lo tanto, el primer principio se reduce a su expresión para una masa de control.

Al igual que para un volumen de control, se define un sistema arbitrario, que puede representarse en un esquema como el de la figura 3.5, que cumple las siguientes características: una reacción de **combustión completa** de un combustible seco, donde la **temperatura de reactivos es igual a la temperatura de los productos** y el **agua en los productos se encuentra en estado de vapor**.

Utilizando la ecuación 3.4 e integrándola en el tiempo en que transcurre la combustión se tiene

$$\Delta U = Q - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

considerando que el calor que entra a la masa de control es $-Q_u$, que la cámara de combustión es un recipiente rígido, por lo tanto no cambia su volumen y el trabajo será cero, se puede escribir la siguiente relación

$$U_f - U_i = -Q_u$$

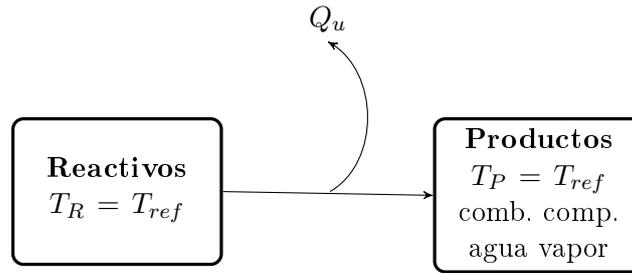


Figura 3.5: Esquema de una cámara de combustión cerrada

Estableciendo que al inicio del proceso de combustión hay reactivos y al final hay productos, y considerando un origen de energías internas de temperatura a T_{ref} y para el agua el estado de vapor, la ecuación se puede reescribir como

$$Q_u = m_R(u_q + u_s + u_l)_R - m_P(u_q + u_s + u_l)_P$$

Sabiendo que la temperatura de los reactivos es igual a la temperatura de los productos e igual a la temperatura de referencia, entonces la energía interna sensible de los reactivos y los productos es cero.

$$Q_u = m_R(u_q + u_s + u_l)_R - m_P(u_q + u_s + u_l)_P$$

Como la combustión es completa, la energía interna química en los productos es cero.

$$Q_u = m_R(u_q + u_s + u_l)_R - m_P(u_q + u_s + u_l)_P$$

Si se considera que no hay agua en los reactivos y que el agua de los productos está convenientemente en el mismo estado que la referencia, las energías internas latentes de los reactivos y los productos es cero.

$$Q_u = m_R(u_q + u_s + u_l)_R - m_P(u_q + u_s + u_l)_P$$

o bien,

$$Q_u = m_R(u_q)_R = m_f(u_q)_f$$

Al dividir la expresión por la masa de combustible, se obtiene

$$(u_q)_f = \frac{Q_u}{m_f}$$

Aplicando la definición de poder calorífico inferior, se tiene que

$$(u_q)_f = Q_v^i \tag{3.20}$$

donde el subíndice v , se refiere a que el cálculo del poder calorífico se hizo en un arreglo a volumen constante.

Por lo tanto se puede afirmar que la energía interna química, u_q , de un combustible, para el origen de energía interna a T_{ref} y el agua en estado de vapor, es igual al poder calorífico inferior a volumen constante.

Al igual que para el poder calorífico ensayado a presión constante, dependiendo del estado del agua en la salida, bajo las condiciones que cumplen la definición, se identifican dos poderes caloríficos.

- Q_v^s : Poder calorífico superior (en inglés higher heating value HHV), cuando el agua en los productos sale completamente en estado líquido, en un ensayo a volumen constante.

- Q_v^i : Poder calorífico inferior (en inglés lower heating value LHV), cuando el agua en los productos sale completamente en estado vapor, en un ensayo a volumen constante.

Al igual que para el poder calorífico a presión constante, se puede demostrar la siguiente relación entre los poderes caloríficos inferior y superior a volumen constante

$$Q_v^s = Q_v^i + \gamma u_{fg} \quad (3.21)$$

Relación entre Poder Calorífico a presión constante y a volumen constante

Hasta el momento se han presentado cuatro poderes caloríficos (Q_p^i , Q_p^s , Q_v^i y Q_v^s), se mostró que hay una relación entre los poderes caloríficos inferiores y superiores. En esta sección se presentará una relación entre los poderes caloríficos obtenidos en ensayos a volumen constante y presión constante.

De esta forma, bastará con ensayar uno solo y se podrán obtener los tres restantes mediante sus relaciones.

Si se parte de la definición del poder calorífico, para una misma condición de temperatura de reactivos y productos, y el mismo estado del agua en los productos, se pueden representar los ensayos a presión y volumen constante mediante el balance de energía como⁹,

$$\begin{aligned} m_f Q_p &= H_R(T_{ref}) - H_P(T_{ref}) \\ m_f Q_v &= U_R(T_{ref}) - U_P(T_{ref}) \end{aligned}$$

Restando ambas expresiones tenemos,

$$m_f (Q_p - Q_v) = (H_R - U_R) - (H_P - U_P)$$

para simplificar la notación en adelante se obviará representar la temperatura, pero se debe tener en cuenta que tanto la energía interna como la entalpía se evalúan a la temperatura T_{ref} .

Sabiendo que $H = U + PV \Rightarrow H - U = PV$

$$m_f (Q_p - Q_v) = (H_R - U_R) - (H_P - U_P) = (PV)_R - (PV)_P$$

Asumiendo que, tanto en los reactivos como en los productos podrá haber compuestos en diferentes estados de agregación, la ecuación anterior se puede escribir como,

$$m_f (Q_p - Q_v) = [(PV)_s + (PV)_l + (PV)_g]_R - [(PV)_s + (PV)_l + (PV)_g]_P$$

aplicando la ley de gas ideal,

$$m_f (Q_p - Q_v) = [(PV)_s + (PV)_l + n_R R T_{ref}]_R - [(PV)_s + (PV)_l + n_P R T_{ref}]_P$$

Las variaciones del producto presión volumen para sustancias sólidas y líquidas son despreciables frente a las variaciones de las sustancias gaseosas. Por lo tanto,

$$m_f (Q_p - Q_v) = n_R R T_{ref} - n_P R T_{ref}$$

dividiendo por la masa de combustible

$$Q_p - Q_v = \frac{n_R}{m_f} R T_{ref} - \frac{n_P}{m_f} R T_{ref}$$

⁹Nótese que en las demostraciones presentadas para definir $u_q = Q_v$ y $h_q = Q_p$, los orígenes fueron diferentes, $u_{ref} = 0$ y $h_{ref} = 0$ respectivamente. Sin embargo, dado que el calor es una diferencia de energía interna (o entalpía), no dependerá del origen y se puede utilizar la diferencia de U y H medidos en el mismo origen para representar los calores liberados.

o bien

$$Q_p - Q_v = \left(\frac{n_R - n_P}{m_f} \right) R T_{ref} \quad (3.22)$$

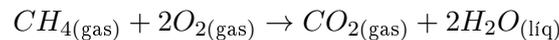
Esta ecuación se puede escribirse en base molar de la siguiente forma

$$\tilde{Q}_p - \tilde{Q}_v = \left(\frac{n_R - n_P}{n_f} \right) R T_{ref} \quad (3.23)$$

Donde los cocientes entre los números de moles de reactivos y la cantidad de combustible (molar o másica), así como los cocientes entre los números de moles de los productos y la cantidad de combustible, se obtienen directamente de la ecuación de la reacción química.

Ejemplo

Si se desea calcular la relación entre el poder calorífico superior a presión constante y a volumen constante, para el metano (gaseoso), se puede escribir la reacción de combustión completa, estequiométrica y quemando solamente con O_2 .



A partir de esta ecuación se puede obtener la relación de moles de reactivo gaseoso con respecto a los moles de combustible,

$$\frac{n_R}{n_f} = 1 + 2$$

y la relación de moles de productos gaseosos con respecto a los moles de combustible,

$$\frac{n_P}{n_f} = 1$$

Nótese que los moles de $H_2O_{(líq)}$ no se suman porque están en estado líquido¹⁰ y la relación entre $\tilde{Q}_p - \tilde{Q}_v$, a partir de la ecuación 3.23 es,

$$\tilde{Q}_p - \tilde{Q}_v = 2 R T_{ref}$$

Poderes caloríficos a diferentes temperaturas

El ensayo para determinar el poder calorífico se debe realizar a una determinada temperatura, que corresponde a la temperatura de referencia a la que se determina el poder calorífico. Dado que es muy difícil ajustar la temperatura ambiente a la temperatura que se desea como referencia. En esta sección se presentará la relación entre poderes caloríficos a diferente temperatura de referencia.

Para visualizar esta relación, se presenta en la figura 3.6 la función de la entalpía total, por unidad de masa de combustible de los reactivos y los productos, que cumplen la definición de poder calorífico (combustión completa y el agua en el mismo estado que la referencia). Por lo tanto, la diferencia de entalpía entre reactivos y productos, a una temperatura determinada, será el poder calorífico. Se puede observar en la figura 3.6, que a partir de una relación geométrica se cumple la siguiente igualdad.

$$Q_{p,1} + a = Q_{p,2} + b$$

¹⁰El agua en los productos debe estar en estado líquido para cumplir con la definición de poder calorífico superior.

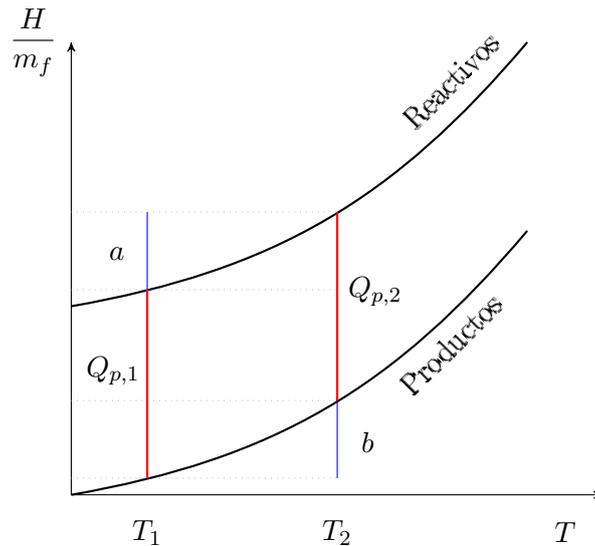


Figura 3.6: Entalpía en función de la temperatura, para reactivos y productos (que cumplen con la definición de poder calorífico).

Donde $Q_{p,1}$ y $Q_{p,2}$ corresponden al poder calorífico a presión constante para la temperatura de referencia T_1 y T_2 respectivamente y a y b son diferencias de entalpías sensibles entre las mismas temperaturas.

Reordenando los términos

$$Q_{p1} - Q_{p2} = b - a$$

Sabiendo que

$$a = h_R(T_2) - h_R(T_1)$$

$$b = h_P(T_2) - h_P(T_1)$$

Nótese que las entalpías sensibles son por unidad de masa de combustible, para que se pueda aplicar la definición de poder calorífico.

Por lo tanto, se obtiene la siguiente expresión que relaciona los poderes caloríficos a diferentes temperaturas.

$$Q_{p1} - Q_{p2} = h_P(T_2) - h_P(T_1) - [h_R(T_2) - h_R(T_1)] \quad (3.24)$$

El mismo razonamiento se puede realizar considerando una unidad molar y la relación adquiere la siguiente forma.

$$\tilde{Q}_{p1} - \tilde{Q}_{p2} = \tilde{h}_P(T_2) - \tilde{h}_P(T_1) - [\tilde{h}_R(T_2) - \tilde{h}_R(T_1)] \quad (3.25)$$

Otra forma de encontrar la relación entre el poder calorífico de un combustible a diferentes temperaturas, se puede obtener al resolver el balance de energía a una cámara de combustión que cumpla la definición de poder calorífico, pero con el detalle de utilizar una temperatura de origen diferente que la temperatura de reactivos y productos. En el caso de la figura 3.6, T_1 puede ser la temperatura de referencia y T_2 la temperatura de reactivos y productos.

3.1.4. Balances de energía con entalpía de formación.

Hasta este momento se ha presentado un enfoque para evaluar balances de energía en sistemas reactivos a partir de cuantificar la entalpía química (o energía interna química) de un combustible mediante su poder calorífico.

Si se analiza en detalle, una reacción de combustión implica la recombinación de los átomos que intervienen en el proceso, por lo que la variación de entalpía (o energía) entre el estado final e inicial será igual al calor neto consumido y liberado, necesario para romper y recomponer los enlaces atómicos. Esto quiere decir que de alguna forma la entalpía química se puede cuantificar en cada una de las moléculas mediante una evaluación del calor necesario para crearla a partir de sus elementos constituyentes. Se define la entalpía de formación como la entalpía necesaria para formar una especie a partir de una base de elementos en un estado de referencia, h_f^o . Es importante destacar que dentro de la entalpía de formación, también se cuantificará la entalpía latente, dado que se necesitará más o menos energía para formar un compuesto en un estado gaseoso o líquido.

Para cada especie, se puede definir una entalpía absoluta que será la suma de la entalpía de formación y la variación de energía sensible.

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

Donde $h_{s,i} = h_i - h_{f,i}^o$

Dado que la entalpía es un potencial, es necesario definir un origen de trabajo. Se define un estado de referencia estándar.

- $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ (298,15K)
- $P_{ref} = 1 \text{ atm}$ (101 325,0 kPa)

Donde las entalpías de formación son cero para los elementos que se encuentran en su estado natural a la temperatura y presión de referencia, se entiende por estado natural al estado de agregación en el que se encuentra más abundante en la naturaleza.

Por ejemplo a 25°C y 1 atm , el oxígeno existe como una molécula diatómica, O_2 , por lo tanto.

$$h_{f,O_2}^o(298) = 0$$

En la tabla 3.2 se presentan los orígenes de entalpías para $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1 \text{ atm}$, para los elementos más comunes en sistemas de combustión.

Tabla 3.2: Origen de entalpías de formación para elementos comunes en sistemas de combustión, para $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

Oxígeno diatómico (gaseoso), O_2	$h_{f,O_2}^o = 0$
Nitrógeno diatómico (gaseoso), N_2	$h_{f,N_2}^o = 0$
Hidrógeno diatómico (gaseoso), H_2	$h_{f,H_2}^o = 0$
Carbono grafito (sólido) C	$h_{f,C}^o = 0$
Azufre rómbico (sólido) S	$h_{f,S}^o = 0$

Para formar oxígeno atómico en el estado estándar de referencia se necesita romper el enlace químico. La energía de disociación del enlace del O_2 en el estado estándar es de 498390,0 kJ/kmol. La rotura del enlace crea dos átomos de oxígeno, por lo tanto la energía de formación del oxígeno atómico es $h_{f,O}^o(298) = 249195,0 \text{ kJ/kmol}$. Estas entalpías de formación representan el cambio neto de entalpía asociado a la rotura de enlaces químicos (en el estado estándar) y la formación de nuevos enlaces de compuestos de interés.

De esta forma evaluando el calor neto absorbido para formar cada compuesto en el estado estándar de referencia, se puede obtener la entalpía de formación. En la tabla 3.3 se presentan valores de entalpías de formación para diferentes compuestos a $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

Ejemplo de balance de energía a un volumen de control aplicando entalpías de formación.

Se desea evaluar el calor liberado a partir de la quema de 0.03 kmol/s de Metano (CH_4) con aire en exceso de 5 %, en una cámara de combustión a presión atmosférica, cuando en los humos solamente hay productos de combustión completa y salen a 200°C , como se muestra en la figura 3.7.

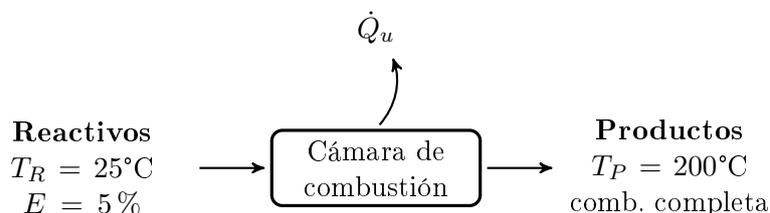
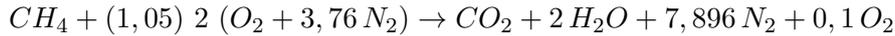


Figura 3.7: Combustión de metano con aire.

Ecuación química, para un exceso del 5 % es,

Tabla 3.3: Entalpías de formación para diferentes compuestos, a $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1\text{ atm}$.

Sustancia	Símbolo	Estado	Entalpía de formación hf° (kJ/kmol)
Acetileno	C_2H_2	Gas	226.899,44
Amoníaco	NH_3	Gas	-46.222,27
Argón	A	Gas	0,00
Benceno	C_6H_6	Gas	82.982,38
Butano-n	C_4H_{10}	Gas	-126.232,02
Butano-1	C_4H_8	Gas	-125,60
Carbono	C	Grafito	0,00
Dióxido de Carbono	CO_2	Gas	-393.776,08
Monóxido de Carbono	CO	Gas	-110.597,25
Dodecano-n	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Gas	-291.066,34
Etano	C_2H_6	Gas	-84.724,08
Etileno	C_2H_4	Gas	52.318,25
Heptano-n	C_7H_{16}	Gas	-187.945,45
Hexano-n	C_6H_{14}	Gas	-167.304,53
Hidrógeno	H_2	Gas	0,00
Ácido Sulfhídrico	H_2S	Gas	-20.159,44
Metano	CH_4	Gas	-74.897,67
Óxido Nítrico	NO	Gas	90.434,88
Nitrógeno	N_2	Gas	0,00
Octano-n	C_8H_{18}	Gas Líquido	-208.586,38 -250.119,43
Oxígeno	O_2	Gas	0,00
Pentano-n	C_5H_{12}	Gas	-146.538,00
Propano	C_3H_8	Gas	-103.916,38
Dióxido de Azufre	SO_2	Gas	-297.095,33
Agua	H_2O	Gas Líquido	-241.988,25 -286.031,29
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Líquido	-277.510,00



Si se considera el origen de entalpías en el estado de referencia estándar ($T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1 \text{ atm}$) el balance de energía se puede escribir como.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & \dot{n}_{CH_4} [(h_{f,CH_4}^o + h_{s,CH_4}) + G_a(h_{f,air}^o + h_{s,air})] - \dot{n}_{CH_4} [(h_{f,CO_2}^o + h_{s,CO_2}) \\ & + 2(h_{f,H_2O,v}^o + h_{s,H_2O}) + 7,896(h_{f,N_2}^o + h_{s,N_2}) + 0,1(h_{f,O_2}^o + h_{s,O_2})] \end{aligned} \quad (3.26)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & \dot{n}_{CH_4} [h_{f,CH_4}^o] - \dot{n}_{CH_4} [(h_{f,CO_2}^o + h_{s,CO_2}) + 2(h_{f,H_2O,v}^o + h_{s,H_2O}) + 7,896(h_{s,N_2}) \\ & + 0,1(h_{s,O_2})] \end{aligned} \quad (3.27)$$

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

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

Es importante destacar que el resultado obtenido del flujo de calor, \dot{Q}_u , es igual al que se obtiene cuando se utiliza un enfoque de poderes caloríficos para evaluar el balance de energía. Lo cual es razonable, porque en la realidad el calor que sale de un sistema es único y no depende de cómo se obtenga el resultado. Esto nos lleva a pensar que existe una relación entre el poder calorífico y las entalpías de formación de las especies que intervienen.

Relación entre poder calorífico y entalpías de formación.

Si se considera la reacción de la figura 3.8, se puede observar que cumple la definición de poder calorífico inferior. Dicho de otra forma, el calor liberado por unidad de combustible es el poder calorífico a presión constante, Q_p^i .

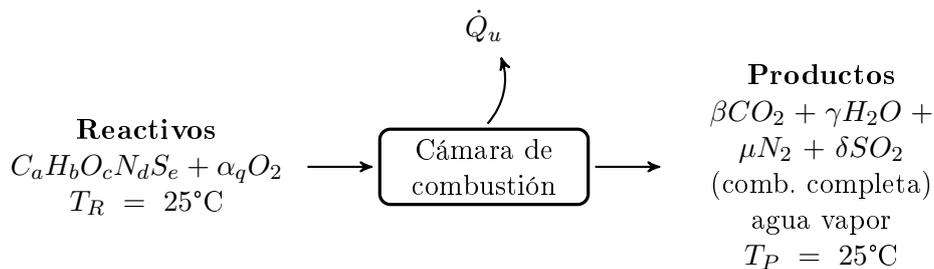


Figura 3.8: Combustión de un combustible con oxígeno, en condiciones de poder calorífico inferior.

Para un origen a $T=25^\circ\text{C}$ y $p=1\text{atm}$, el balance de energía a la cámara de combustión es

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_{fuel} h_{f,fuel}^o + m_{O_2} h_{f,O_2}^o - \dot{m}_{fuel} [\beta h_{f,CO_2}^o + \gamma h_{f,H_2O,(g)}^o + \mu h_{f,N_2}^o + \delta h_{f,SO_2}^o]$$

Sabiendo que la entalpía de formación del O_2 y N_2 son cero, la ecuación se reduce a

$$\dot{Q}_u = \dot{m}_{fuel} h_{f,fuel}^o - \dot{m}_{fuel} [\beta h_{f,CO_2}^o + \gamma h_{f,H_2O,(g)}^o + \delta h_{f,SO_2}^o]$$

Dividiendo por la masa de combustible y aplicando la definición de poder calorífico inferior, se obtiene la siguiente expresión que relaciona el poder calorífico y las entalpías de formación de las especies que intervienen en la reacción.

$$Q_p^i = h_{f, fuel}^o - \left[\beta h_{f, CO_2}^o + \gamma h_{f, H_2O, (g)}^o + \delta h_{f, SO_2}^o \right] \quad (3.28)$$

Volviendo al ejemplo anterior, si se reorganizan los términos de la ecuación 3.27, agrupando las entalpías de formación y los términos sensibles se obtiene.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_u = & \dot{n}_{CH_4} [h_{f, CH_4}^o - (h_{f, CO_2}^o + 2 h_{f, H_2O, v}^o)] - \dot{n}_{CH_4} [(h_{s, CO_2}) + 2(h_{s, H_2O}) \\ & + 7,896(h_{s, N_2}) + 0,1(h_{s, O_2})] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Nótese que la expresión $h_{f, CH_4}^o - (h_{f, CO_2}^o + 2 h_{f, H_2O, v}^o)$ corresponde a la diferencia de entalpía entre reactivos y productos, de la combustión del metano, en el estado de referencia. Por la ecuación 3.28 se sabe que es igual al poder calorífico inferior, por lo tanto la ecuación puede escribirse como.

$$\dot{Q}_u = \dot{n}_{CH_4} [Q_{p, CH_4}^i] - \dot{n}_{CH_4} [(h_{s, CO_2}) + 2(h_{s, H_2O}) + 7,896(h_{s, N_2}) + 0,1(h_{s, O_2})] \quad (3.30)$$

Que es exactamente igual a la ecuación 3.16

$$\dot{Q}_u = 0,03 [802.854, 91] - 0,03 [(7.119, 6) + 2 (5.982, 7) + 7,896 (5.118, 0) + 0,1 (5.254, 0)]$$

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

3.2. Equilibrio químico

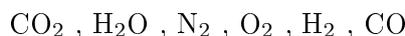
Hasta el momento hemos visto algunas herramientas, como el balance de masa o la medición de los humos, para determinar la composición de los principales productos de una combustión, con el objetivo de caracterizarlos para determinar variaciones de energía en sistemas reactivos. Sin embargo, estas herramientas no permiten (o se vuelven muy costosas) identificar una gran variedad de compuestos que se producen en muchos sistemas reactivos.

Una forma de aportar una idea de la composición de los productos de una combustión es trabajar bajo la hipótesis de que las reacciones de combustión, al ser tan rápidas, alcanzan el equilibrio químico¹¹.

Si se analizan los productos de una combustión, se pueden encontrar las siguientes especies:



Esto se debe generalmente porque las principales especies,



dependiendo de la temperatura, se encuentran en equilibrio, a través de diferentes reacciones. Esto se puede entender como si, estas especies se pueden disociar en un conjunto de especies menores como

¹¹Hay algunas reacciones que intervienen en los procesos de combustión que suelen ser demasiado lentas, como $N_2 + 1/2O_2 \rightarrow NO$, donde puede no ser válida la hipótesis del equilibrio químico.

H , N , O , OH , NO

El objetivo de esta sección es obtener las ecuaciones que deben cumplir las reacciones que alcanzan el equilibrio químico, para determinar la composición de las especies que intervienen en una reacción química. Teniendo presente que las reacciones se deben dar en una mezcla de gases, producto de una combustión y se encuentran a una presión y temperatura determinadas.

El segundo principio de la termodinámica a través de la entropía limita el sentido de las reacciones y permitirá determinar el estado de equilibrio.

3.2.1. Tercera ley de la termodinámica

La tercera ley de la termodinámica o el principio de Nernst, propone una referencia natural para la función de entropía de una sustancia, o bien define una entropía absoluta. A efectos prácticos se puede decir que el postulado de Nernst propone que el valor de entropía es cero para todas las sustancias en el estado de equilibrio termodinámico a 0K.

De esta forma el cálculo de la entropía de una sustancia pura se puede obtener a partir de su definición diferencial, para un proceso reversible y considerando su valor en términos absolutos.

$$ds = \frac{\delta q}{T}$$

Considerando el primer principio de la termodinámica en su forma diferencial

$$du = \delta q - Pdv$$

sabiendo que $h = u + Pv$, se puede escribir el primer principio mediante la función de entalpía

$$dh = \delta q + vdP$$

sustituyendo en la ecuación de la entropía se tiene que

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP$$

considerando el sistema en fase gaseosa y aplicando la definición de calor específico a presión constante.

$$ds = \frac{c_p}{T}dT - \frac{v}{T}dP$$

integrando se obtiene

$$s = s_{ref}^o + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_p}{T}dT - \int_{P_{ref}}^P \frac{v}{T}dP \quad (3.31)$$

donde s_{ref}^o es el valor de la entropía a la temperatura T_{ref} , medida desde 0K (considerando el principio de Nernst). Si se aplica esta ecuación a la i -ésima especie dentro de una mezcla de gases, la presión del gas corresponde a la presión parcial y se obtiene a partir de la ley de Dalton. Integrando el término de la presión se tiene

$$s_i = s_{i,ref}^o + \int_{T_{ref}}^T \frac{c_{pi}}{T}dT - R_{gi} \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \quad (3.32)$$

Donde R_{gi} corresponde a la constante del gas i . Si se considera la entropía por unidad de moles, la ecuación queda de la siguiente forma.

$$\tilde{s}_i = \tilde{s}_{i,ref}^o + \int_{T_{ref}}^T \frac{\tilde{c}_{pi}}{T}dT - R \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \quad (3.33)$$

Donde R corresponde a la constante universal de los gases.

En la tabla 3.4 se pueden encontrar los valores de entropías absolutas a 25°C y 1 atm.

Tabla 3.4: Entropía absoluta para diferentes compuestos, a $T_{ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{ref} = 1\text{ atm}$.

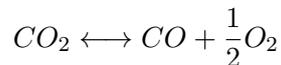
Sustancia	Símbolo	Estado	Entropía absoluta $\bar{s}_{i,ref}^{\circ}$ (kJ/kmolK)
Acetileno	C ₂ H ₂	Gas	200.953,84
Amoníaco	NH ₃	Gas	192.634,67
Benceno	C ₆ H ₆	Gas	269.378,71
Butano-n	C ₄ H ₁₀	Gas	310.325,62
Butano-1	C ₄ H ₈	Gas	305.803,87
Carbono	C	Grafito	5.697,82
		Gas	158.098,17
Dióxido de Carbono	CO ₂	Gas	213.782,19
Monóxido de Carbono	CO	Gas	198.035,64
Tetracloruro de Carbono	CCl ₄	Gas	309.613,86
Dodecano-n	C ₁₂ H ₂₆	Gas	622.953,97
Etano	C ₂ H ₆	Gas	229.645,98
Etileno	C ₂ H ₄	Gas	219.597,66
Heptano-n	C ₇ H ₁₆	Gas	428.058,43
Hexano-n	C ₆ H ₁₄	Gas	388.660,64
Hidrógeno	H ₂	Gas	130.674,21
Metano	CH ₄	Gas	186.312,60
Óxido Nítrico	NO	Gas	210.759,33
Nitrógeno	N ₂	Gas	191.617,28
		Líquido	467.037,54
Octano-n	C ₈ H ₁₈	Líquido	361.027,76
Oxígeno	O ₂	Gas	205.165,76
Pentano-n	C ₅ H ₁₂	Gas	349.179,12
Propano	C ₃ H ₈	Gas	270.090,47
Dióxido de Azufre	SO ₂	Gas	248.695,92
Agua	H ₂ O	Gas	188.849,80
		Líquido	69.986,55
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	160.100,00

3.2.2. Aplicación de la segunda ley de la termodinámica al equilibrio químico

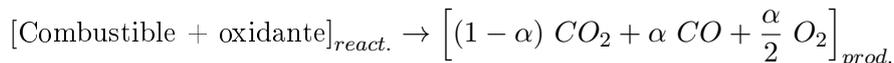
La segunda ley de la termodinámica es el único postulado que permite definir el sentido de los procesos. Establece que bajo ciertas condiciones, los procesos solo pueden evolucionar de forma tal que la entropía aumente o permanezca constante. Cuando un sistema está aislado y el tiempo es infinito, se alcanzará un equilibrio termodinámico y a partir de la variación de entropía se puede determinar su composición en el estado termodinámico de equilibrio.

En particular si se tiene un sistema compuesto por una mezcla de gases provenientes de una combustión a en un recipiente cerrado, a volumen constante y adiabático. La reacción de combustión evolucionará aumentando su temperatura y presión hasta que se alcanza un valor de equilibrio. Este estado final no solamente será gobernado por la primera ley de la termodinámica, también debe cumplir con la segunda ley. Y será a partir de ésta que se obtendrán las ecuaciones para determinar las composiciones que satisfagan las condiciones de equilibrio.

Considérese una reacción de combustión que debería producir dióxido de carbono como el único producto de combustión. Si la temperatura final es suficientemente elevada, el CO_2 estará en equilibrio químico mediante la ecuación



lo que implica que parte del CO_2 se va a disociar en CO y O_2 , por lo tanto en la composición de los productos tendremos CO_2 , CO y O_2 .



donde α es la fracción de CO_2 disociada. Y se puede interpretar de la siguiente manera: cuando $\alpha = 1$, no hay combustión y T, P y x_i permanecerán constantes; si $\alpha = 0$, se liberará el máximo calor en la combustión, P y T serán los más altos posibles (permitidos por la primera ley). En el medio hay infinitos estados de T y P que varían con α . En la figura 3.9 se presenta la evolución de la entropía para diferentes valores de α .

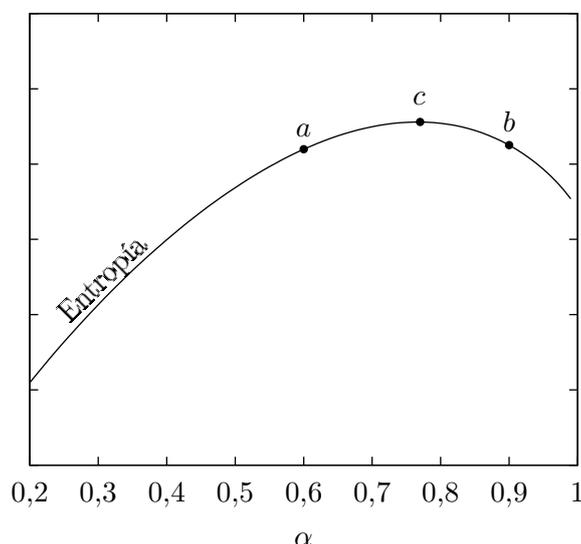


Figura 3.9: Evolución de la entropía para un sistema cerrado, a volumen constante y aislado térmicamente en función del grado de disociación.

Si se consideran las ecuaciones del primer y segundo principio de la termodinámica aplicadas al mencionado sistema, se puede decir que

$$dU = \delta Q - PdV$$

y por otro lado que

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Por lo tanto ambos principios se pueden escribir como:

$$TdS - dU - PdV \geq 0 \quad (3.34)$$

Aplicando la hipótesis de que el sistema es adiabático y a volumen constante, es sencillo ver que dU y dV son cero, por lo tanto cualquier proceso dentro del sistema debe cumplir

$$dS \geq 0$$

Por lo tanto, según la figura 3.9, si se parte del punto a , cualquier proceso que se de en el sistema solamente podrá avanzar hacia la derecha (aumentar α), en cambio si se parte del punto b , cualquier proceso podrá avanzar solamente hacia la izquierda (disminuir α), de tal forma que en ambos el resultado de la variación de entropía sea mayor que cero. En cambio si se parte del punto c (el máximo) ningún proceso que se de en el sistema podrá cambiar el valor de la entropía y por lo tanto el valor de α . De esta forma se puede decir que la condición de equilibrio, a energía interna y volumen constante, es

$$dS = 0$$

Hay que tener presente, que para establecer este equilibrio es necesario identificar un sistema en que la energía interna y el volumen no varíe. Esto dificulta la caracterización de la gran mayoría de los procesos de combustión, que se aproximan más a procesos a presión y temperatura constantes. Por esto se propone un cambio de variable, mediante la función de la energía libre de Gibbs, definida como $G = H - TS$, o bien

$$G = U + PV - TS$$

Diferenciando esta ecuación

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

reordenando

$$dG - VdP + SdT = -(TdS - dU - PdV)$$

de la ecuación 3.34 se sabe que $TdS - dU - PdV \geq 0$, por lo tanto

$$dG - VdP + SdT \leq 0$$

de esta forma si el sistema termodinámico se encuentra a presión y temperatura constante, sus diferenciales serán cero y la ecuación anterior se reduce a

$$dG \leq 0 \tag{3.35}$$

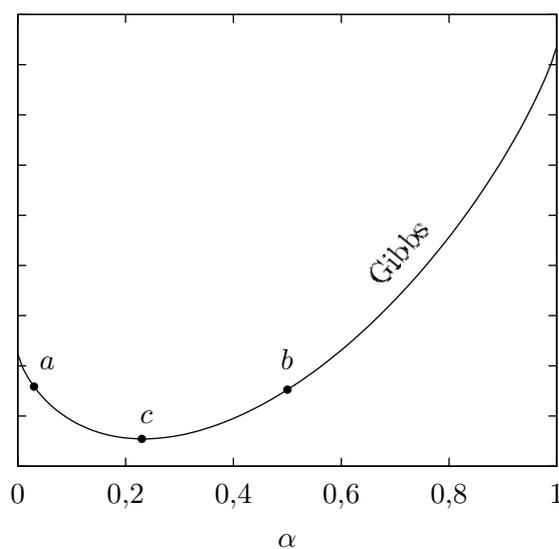


Figura 3.10: Evolución de la energía libre de Gibbs para un sistema a presión y temperatura constante, en función del grado de disociación.

En la figura 3.10 se presenta la evolución de la energía libre de Gibbs para diferentes valores de α . Al igual que con la entropía, según la ecuación 3.35, si se parte del punto a , cualquier proceso que se de en el sistema solamente podrá avanzar hacia la derecha (aumentar α), en cambio si se parte del punto b , cualquier proceso podrá avanzar solamente hacia la izquierda (disminuir α), de tal forma que en ambos el resultado de la variación de la energía libre de Gibbs sea menor que cero. En cambio si se parte del punto c (el mínimo) ningún proceso que se de en el sistema podrá cambiar el valor de la energía libre de Gibbs y por lo tanto el valor de α . De esta forma se puede decir que la condición de equilibrio, a presión y temperatura constante, es

$$dG = 0$$

Para aplicar esta condición de equilibrio a una reacción química, se puede escribir la energía libre de Gibbs como

$$G(T, P) = \sum_i n_i \tilde{h}_i(T) - T \sum_i n_i \tilde{s}_i(T, P_i)$$

Donde la entalpía se puede escribir como

$$\tilde{h}_i(T) = \tilde{h}_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \tilde{c}_{p,i} dT$$

Y la entropía se puede escribir como

$$\tilde{s}_i(T, P_i) = \tilde{s}_i^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{\tilde{c}_{p,i}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right)$$

Por lo tanto, la energía libre de Gibbs en su forma extendida se escribe como

$$G(T, P) = \sum_i n_i \left[\tilde{h}_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \tilde{c}_{p,i} dT \right] - T \sum_i n_i \left[\tilde{s}_i^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{\tilde{c}_{p,i}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right]$$

Si se define \tilde{g}_i^o como la componente de la energía libre de Gibbs que depende exclusivamente de la temperatura

$$\tilde{g}_i^o(T) = \left[\tilde{h}_{f,i}^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \tilde{c}_{p,i} dT \right] - T \left[\tilde{s}_i^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \frac{\tilde{c}_{p,i}}{T} dT \right]$$

La función de Gibbs se puede escribir como

$$G(T, P) = \sum_i n_i \left[\tilde{g}_i^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right]$$

Si se aplica la condición de equilibrio, $dG=0$, y sabiendo la definición del diferencial de un producto, se tiene

$$dG(T, P) = \sum_i dn_i \left[\tilde{g}_i^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right] + \sum_i n_i d \left[\tilde{g}_i^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right] = 0$$

Considerando el segundo término y bajo la condición de temperatura constante se puede ver que

$$d[\tilde{g}_i^o(T)] = 0$$

Por lo tanto

$$dG(T, P) = \sum_i dn_i \left[\tilde{g}_i^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right] + \sum_i n_i d \left[R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right] = 0 \quad (3.36)$$

Aplicando el diferencial del logaritmo al segundo término se tiene

$$\sum n_i RT d \left[\ln \left(\frac{P_i}{P^o} \right) \right] = \sum n_i RT \left(\frac{dP_i}{P_i} \right) = \sum \frac{n_i RT}{P_i} (dP_i)$$

Según la ley de Dalton el cociente de $n_i RT/P_i$ es igual al volumen total de los gases, V , por lo tanto el segundo término de la ecuación 3.36 se puede escribir como

$$\sum V(dP_i)$$

También por la ley de Dalton se sabe que el volumen es el mismo para todos los gases y puede salir de la sumatoria como factor común

$$\sum V(dP_i) = V \sum (dP_i)$$

Si se aplica la definición del diferencial de producto para las presiones parciales se tiene

$$V \sum (dP_i) = V d \left(\sum P_i \right)$$

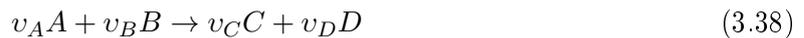
Por último la ley de Dalton dice que la suma de las presiones parciales es igual a la presión total, que por hipótesis es constante, por lo tanto se tiene

$$V d \sum (P_i) = V dP_T = 0$$

De esta forma, la condición de equilibrio dependerá del estado termodinámico y las variaciones de los números de moles en el sistema, según la siguiente ecuación

$$\sum_i dn_i \left[\tilde{g}_i^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right) \right] = 0 \quad (3.37)$$

Veamos cómo se aplica la condición de equilibrio químico para un sistema reactivo, considerando la siguiente reacción química genérica



Considerando que la reacción evoluciona desde los reactivos A y B , hacia los productos C y D , y definiendo un avance diferencial de la reacción como $d\varepsilon$, los diferenciales de los números de moles (o variación de los números de moles), deben cumplir las siguientes ecuaciones.

$$-dn_A = v_A d\varepsilon$$

$$-dn_B = v_B d\varepsilon$$

$$dn_C = v_C d\varepsilon$$

$$dn_D = v_D d\varepsilon$$

Donde se puede ver que las variaciones serán proporcionales a los coeficientes estequiométricos de la reacción y el signo negativo indica la pérdida de la especie y el signo positivo la ganancia.

Por lo tanto aplicando la Ecuación 3.37 a la reacción 3.38, se puede escribir

$$\begin{aligned} & -v_A \left[\tilde{g}_A^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_A}{P_{ref}} \right) \right] - v_B \left[\tilde{g}_B^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_B}{P_{ref}} \right) \right] + \\ & + v_C \left[\tilde{g}_C^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_C}{P_{ref}} \right) \right] + v_D \left[\tilde{g}_D^o(T) + R T \ln \left(\frac{P_D}{P_{ref}} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

Reordenando los términos

$$-v_A [\tilde{g}_A^o(T)] - v_B [\tilde{g}_B^o(T)] + v_C [\tilde{g}_C^o(T)] + v_D [\tilde{g}_D^o(T)] = \\ v_A \left[R T \ln \left(\frac{P_A}{P_{ref}} \right) \right] + v_B \left[R T \ln \left(\frac{P_B}{P_{ref}} \right) \right] - v_C \left[R T \ln \left(\frac{P_C}{P_{ref}} \right) \right] - v_D \left[R T \ln \left(\frac{P_D}{P_{ref}} \right) \right]$$

Separando los términos que dependen de la temperatura a la izquierda y los que dependen de la presión a la derecha, se tiene

$$-\frac{\Delta G^o(T)}{RT} = \ln \left[\frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \left(\frac{1}{P_{ref}} \right)^{v_C+v_D-v_A-v_B} \right] \quad (3.39)$$

Definiendo la constante de equilibrio k_P , que depende exclusivamente de la temperatura¹² como,

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

Por lo tanto la condición de equilibrio químico implica que se cumpla la siguiente ecuación para cada reacción considerada

$$k_P(T) = \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \left(\frac{1}{P_{ref}} \right)^{v_C+v_D-v_A-v_B} \quad (3.40)$$

O bien considerando la ley de Dalton y aplicando la definición de las presiones parciales

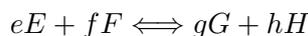
$$k_P(T) = \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{v_C+v_D-v_A-v_B} \quad (3.41)$$

Debido a que la definición de la constante de equilibrio, k_P es a partir de una ley exponencial, es sencillo demostrar que las constantes de equilibrio de una reacción obtenida a partir de la adición de reacciones conocidas, cumplen las leyes logarítmicas.

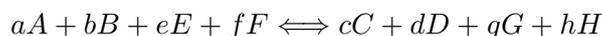
Sea $k_{P,1}$ la constante de equilibrio de la reacción



y $k_{P,2}$ la constante de equilibrio de la reacción



la constante de equilibrio de la reacción



por definición será

$$k_{P,3} = \frac{x_C^c x_D^d x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b x_E^e x_F^f} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{c+d+g+h-a-b-e-f}$$

Separando términos convenientemente

$$k_{P,3} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{c+d-a-b} \frac{x_G^g x_H^h}{x_E^e x_F^f} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{g+h-e-f}$$

¹²Si bien k_P sólo depende de la temperatura, su valor numérico dependerá de la referencia elegida, que en este caso es $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1 \text{ atm}$.

O bien

$$k_{P,3} = k_{P,1}k_{P,2} \quad (3.42)$$

Por lo tanto la constante de equilibrio de la suma de dos reacciones será igual al producto de las constantes de equilibrio de cada reacción.

De la misma forma se puede demostrar que la constante de equilibrio de la diferencia de dos reacciones será el cociente de las constantes de equilibrio de cada reacción

$$k_{P,3} = \frac{k_{P,1}}{k_{P,2}} \quad (3.43)$$

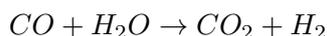
O también, al multiplicar por una constante C a la ecuación química, la constante de equilibrio de la nueva reacción será igual a la constante de equilibrio de la ecuación original, elevada a la C .

$$k_{P,2} = (k_{P,1})^C \quad (3.44)$$

En la Figura D.1 se presentan los valores de las constantes de equilibrio químico, para diferentes reacciones que intervienen en procesos de combustión.

Ejemplo de aplicación de equilibrio químico para los productos de una reacción de combustión.

En este ejemplo se muestra el cálculo de la composición de los productos de una combustión cuando se considera el equilibrio químico de la reacción llamada **Water Shift**



Se desea determinar la composición de los productos de combustión a 1 atm del $C_{10}H_{22}$ con aire a $\lambda = 0,8$; sabiendo que los productos se encuentran a 2200K.

Dado que el la cantidad de aire es insuficiente para alcanzar la combustión completa ($\lambda < 1$), es razonable suponer que no habrá O_2 en los humos. Sin embargo, se asume que los productos de combustión incompleta serán CO y H_2 , por lo tanto las ecuaciones de balance de masa no alcanzan para determinar la composición de humos



Balance de masa:

$$C) 10 = \beta + \varepsilon$$

$$H) 22 = 2\gamma + 2\theta$$

$$O) 2(15,5)(0,8) = 2\beta + \gamma + \varepsilon$$

La ecuación que falta se obtiene a partir de la hipótesis del equilibrio químico, según la reacción $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, que corresponde a

$$k_P(T) = \frac{x_{CO_2}x_{H_2}}{x_{CO}x_{H_2O}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{1+1-1-1}$$

Que aplicando la definición de fracción molar, se reduce a

$$k_P(T) = \frac{\beta\theta}{\varepsilon\gamma}$$

A partir de las ecuaciones de balance de masa se pueden obtener relaciones entre las variables, en función de una única variable, β

$$\begin{aligned}\varepsilon &= 10 - \beta \\ \gamma &= 14,8 - \beta \\ \theta &= -3,8 + \beta\end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de equilibrio tenemos una ecuación de segundo grado en función de β

$$k_p(T) = \frac{\beta(-3,8 + \beta)}{(10 - \beta)(14,8 - \beta)} \rightarrow [k_p(T) - 1] \beta^2 + [3,8 - 24,8k_p(T)] \beta + 148k_p(T) = 0$$

Se sabe que para una temperatura de 2200K la constante de equilibrio químico de la ecuación de **Water Shift** es $k_P(2200) = 0,19125$ (ver Figura D.1), resolviendo y sabiendo que $0 < \beta < 10$

$$\beta = 5,361 \quad \varepsilon = 4,638$$

$$\gamma = 9,439 \quad \theta = 1,561$$

3.3. Temperatura de llama adiabática

A partir de un simple análisis del primer principio de la termodinámica, se puede esperar que un sistema de combustión que no pierde calor hacia el exterior, alcance temperaturas más elevadas que si transfiere calor al ambiente. Con esta idea se define la *temperatura de llama adiabática*, como la temperatura que alcanzan los productos en una combustión adiabática (que no registra pérdidas de calor fuera del volumen de control).

Dado que los procesos de combustión pueden suceder en sistemas abiertos (ver Figura 3.11) o cerrados (ver Figura 3.13) y en ambos casos los balances serán distintos, la temperatura de llama adiabática será diferente según el proceso de combustión que se aplique. En este capítulo se diferencian dos temperaturas de llama adiabática, según la naturaleza del proceso

- Temperatura de llama adiabática a presión constante, en un proceso de combustión que evoluciona en un sistema abierto.
- Temperatura de llama adiabática a volumen constante, en un proceso de combustión que evoluciona en un sistema cerrado.

Presión constante

En la Figura 3.11 se muestra un esquema de combustión en un sistema abierto que cumple la definición y los productos salen a la temperatura de llama adiabática.

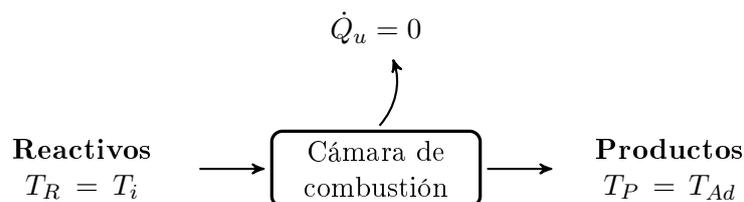


Figura 3.11: Combustión adiabática.

Asumiendo que el volumen de control es rígido y por lo tanto no ejerce trabajo hacia el exterior, cuando una mezcla de combustible y comburente se quema a presión constante de forma adiabática, la entalpía absoluta de los reactivos a la entrada ($T = T_i$) es igual a la entalpía absoluta de los productos a la salida ($T = T_{Ad}$) y su temperatura es la temperatura de llama adiabática.

$$\frac{dU_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \dot{m}_e h_R - \dot{m}_s h_P$$

$$0 = h(T_i) - h(T_P) \quad (3.45)$$

En la Figura 3.12 se muestra gráficamente la relación entre las temperaturas de reactivos y de productos cuando se cumple la definición de llama adiabática para un proceso de combustión en un sistema abierto.

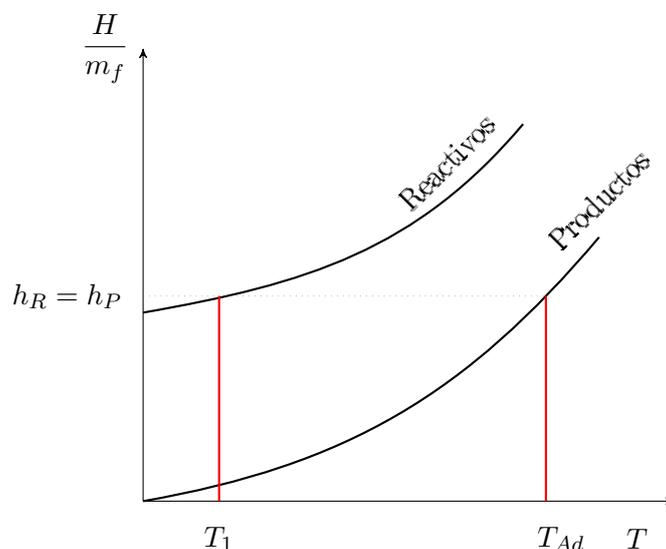


Figura 3.12: Entalpía en función de la temperatura, para reactivos y productos en sistema adiabático.

Volumen constante

En la Figura 3.13 se muestra un esquema de combustión en un sistema cerrado que cumple la definición y los productos salen a la temperatura de llama adiabática.

Nuevamente, asumiendo que el volumen de control es rígido y por lo tanto no ejerce trabajo al exterior, cuando una mezcla de combustible y comburente se quema a volumen constante de forma adiabática, la energía absoluta de los reactivos a la entrada ($T = T_i$) es igual a la energía absoluta de los productos a la salida ($T = T_{ad}$) y su temperatura es la temperatura de llama adiabática.

$$\Delta U = Q - W \quad (3.46)$$

$$0 = u(T_i) - u(T_P)$$

Relación entre Temperaturas de llama adiabáticas a presión y volumen constante

Para saber si la temperatura de llama adiabática a presión constante es mayor o menor que la

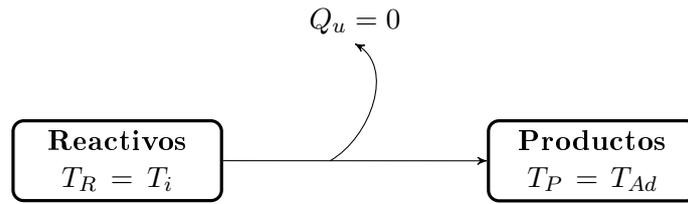


Figura 3.13: Esquema de una cámara de combustión cerrada y adiabática.

temperatura de llama adiabática a volumen constante, basta con aplicar la relación entre entalpía y energía interna, $H = U + PV$.

Si se parte de la temperatura de llama adiabática a volumen constante se debe cumplir que.

$$U_R(T_i) = U_P(T_{Ad})$$

Sustituyendo la energía interna por la entalpía a partir de su relación.

$$H_R(T_i) - (PV)_R = H_P(T_{Ad}) - (PV)_P$$

Asumiendo que los términos no gaseosos en el producto PV son despreciables y considerando la ley de los gases ideales.

$$H_R(T_i) - n_R RT_i = H_P(T_{Ad}) - n_P RT_{Ad}$$

Reordenando los términos.

$$H_R(T_i) = H_P(T_{Ad}) - R(n_P T_{Ad} - n_R T_i)$$

Dividiendo por la masa total de la mezcla se tiene que

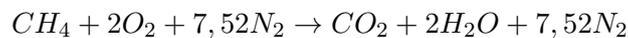
$$h_R(T_i) = h_P(T_{Ad}) - R \left(\frac{T_{Ad}}{PM_P} - \frac{T_i}{PM_R} \right) \quad (3.47)$$

Al comparar la ecuación 3.45 con la ecuación 3.47 y considerando que el cociente entre la temperatura y el peso molecular es mayor para los productos (principalmente porque T_{Ad} es mayor que T_i) se puede decir que las temperaturas de llama adiabáticas a volumen constantes serán mayores que las que se alcanzan a presiones constantes.

Ejemplo:

Calculo de la temperatura adiabática de llama a presión constante de ña combustión del metano (CH_4) con aire, cuando la temperatura de reactivos es $T_R=298K$ y la dilución $\lambda=1$

La estequiometría considerando la combustión completa es



Si se considera el origen de entalpía a $T_{ref}=298K$ y agua en estado de vapor, la entalpía de los reactivos es

$$h_R = 802854,91 \frac{kJ}{kmol_f}$$

Mientras que la entalpía de los productos

$$h_P = 1 \frac{kmol_{CO_2}}{kmol_f} \tilde{h}_{CO_2}(T_{Ad}) + 2 \frac{kmol_{H_2O}}{kmol_f} \tilde{h}_{H_2O}(T_{Ad}) + 7,52 \frac{kmol_{N_2}}{kmol_f} \tilde{h}_{N_2}(T_{Ad})$$

Igualando ambas expresiones y ajustando la temperatura T_{Ad} , se puede ver que el valor de temperatura que cumple esta condición es $T_{Ad}=2326,2K$. Sabiendo que la entalpía es una función monótona creciente, se puede afirmar que es única.

3.3.1. Temperatura de llama adiabática ideal y real

¿Cómo se comporta la temperatura de llama adiabática cuando la combustión no es completa?

Si sabemos que los valores de temperatura de llama adiabática son elevados, es de esperarse que aparezcan fenómenos de disociación. Debido a que, al aumentar la temperatura, los equilibrios químicos se desplazan hacia el lado de las especies de productos de combustión incompleta.

El hecho de tener productos de combustión incompleta, implica que parte de la energía liberada por la combustión se almacena en energía química, por lo tanto la energía sensible será menor y por ende la temperatura debe ser menor. En la Figura 3.14 se muestra gráficamente el efecto de los productos de combustión incompleta en la entalpía y se ve claramente que la temperatura de llama adiabática baja cuando hay productos de combustión incompleta.

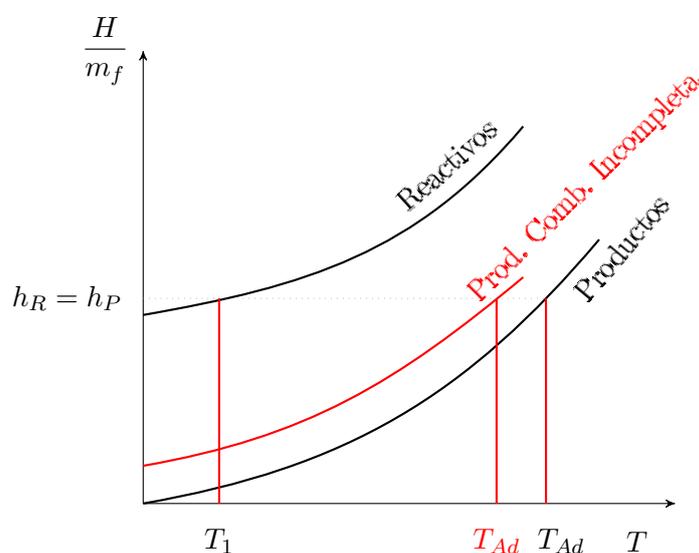


Figura 3.14: Entalpía en función de la temperatura, para reactivos y productos en sistema adiabático, con productos de combustión incompleta.

En la Figura 3.15 se muestra la composición, en equilibrio químico, de los principales productos de combustión incompleta (H_2 y CO), junto con el oxígeno (O_2), para diferentes condiciones. Asumiendo una condición ideal en la que no hay productos de combustión incompleta cuando el exceso es positivo y no hay oxígeno cuando los excesos son negativos, la Figura 3.15a representa la composición de estas especies, al variar el exceso de oxidante, cuando la combustión es ideal, en cambio la Figura 3.15b representa el comportamiento de estas especies en una combustión real.

Se puede ver que en la condición ideal los productos de combustión incompleta serán menores que en la condición real. Por esto se definen dos temperaturas de llama adiabática:

Temperatura de llama adiabática ideal: Es la temperatura de un sistema adiabático, bajo condiciones ideales. Cuando el exceso es positivo no hay productos de combustión incompleta y cuando el exceso es negativo no hay oxígeno.

Temperatura de llama adiabática real: Es la temperatura de un sistema adiabático en condiciones reales. En esta condición se puede decir que hay productos de combustión incompleta debido a la disociación.

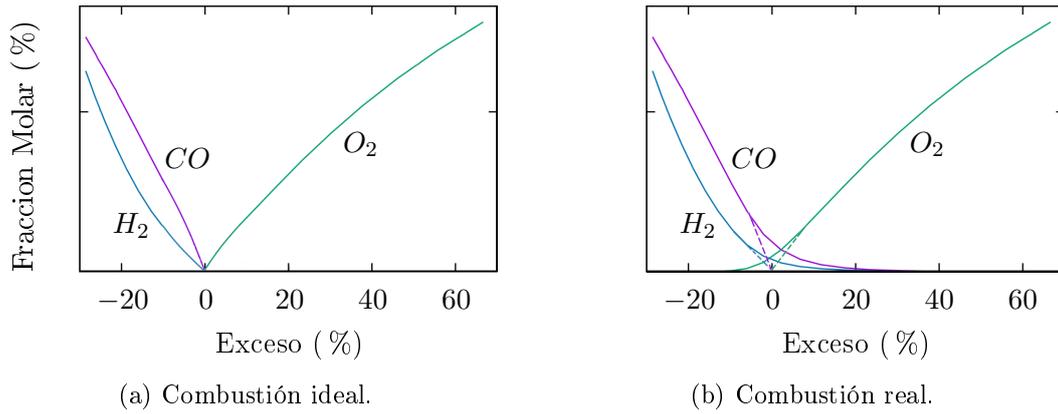


Figura 3.15: Concentración de principales especies combustibles y oxidantes en una combustión.

Si se grafica la temperatura de llama adiabática, para una mezcla de combustible y aire, en condiciones ideales, se puede observar que existe un máximo cuando la mezcla alcanza las condiciones estequiométricas, ver Figura 3.16.

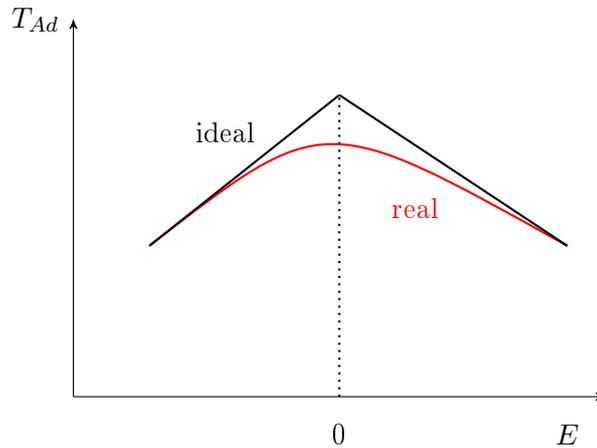


Figura 3.16: Comparación de temperaturas de llama adiabática ideal y real.

La temperatura de llama adiabática real es menor que la temperatura de llama adiabática ideal, a partir de una cierta temperatura, que es cuando empiezan a ser relevantes los efectos de la disociación. Nótese que el máximo de la temperatura de llama adiabática real, no se da para exceso cero, está un poco desplazado para los excesos negativos. Esto depende del combustible y el comburente que se está analizando.

Capítulo 4

Elementos de teoría de la combustión

4.1. Llama de pre-mezcla

4.1.1. Límites de inflamabilidad

Concepto general

A partir de los conceptos abordados hasta el momento resulta intuitivo pensar que en una mezcla gaseosa de combustible y comburente la proporción entre ellos deba ser la adecuada para que la combustión pueda propagarse. Por ejemplo, una mezcla muy rica en combustible (con muy poco comburente) no es inflamable y en el otro extremo, una mezcla muy pobre en combustible (muy diluida en comburente) tampoco es inflamable.

Para visualizar esta propiedad analicemos el siguiente caso, bosquejado en la figura 4.1. Un recipiente de volumen fijo con dos perforaciones (una superior y otra inferior) se llena con Gas Natural 4.1a (de densidad relativa al aire inferior a 1). Debido a que el GN tiene menor densidad que el aire, el GN sale del recipiente por el orificio superior mientras que ingresa aire por el inferior. El GN al salir se mezcla con aire encontrando las condiciones propicias para la combustión en una llama difusiva (ver figura 4.1b). Inicialmente la llama no ingresa al recipiente debido a que dentro de este no hay comburente y por lo tanto no hay mezcla reactiva. A medida que el GN se consume ingresa e ingresa aire por el orificio inferior (figuras 4.1c) la proporción de combustible y comburente en el interior del recipiente va cambiando, reduciéndose el combustible y aumentando el comburente (figura 4.1d), hasta que la proporción es adecuada para propagar la llama y por lo tanto la llama ingresa al recipiente (figura 4.1e). El momento en que esto ocurre, o la cantidad máxima de combustible en el total de la mezcla para que la llama se propague es denominada como el límite superior de inflamabilidad. Un fenómeno similar ocurre cuando la cantidad de combustible en la mezcla es muy bajo, siendo este otro el límite inferior de inflamabilidad.

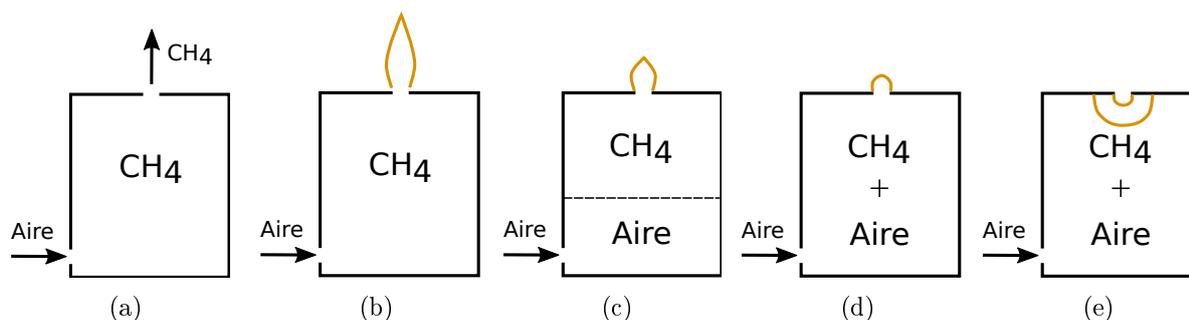


Figura 4.1: Ejemplo de gas natural.

Considerando una mezcla uniforme de combustible y comburente, a medida que esta se hace muy rica o muy pobre (en términos de combustible), la temperatura de la llama decrece, por lo que se reduce significativamente la velocidad de la misma y eventualmente no se propaga cuando se supera un límite superior o se está por debajo de un límite inferior. A estos límites, superior e inferior, se les llama límites de inflamabilidad. Visto de otra manera, esto quiere decir que existe un exceso mínimo (negativo) y máximo (positivo), en una mezcla uniforme de combustible y comburente, para que la llama se propague o se produzca la combustión. Generalmente estos límites se expresan como fracción volumétrica de combustible en la mezcla reactiva [9].

Para el caso de la mezcla estequiométrica, si se introduce una fuente de ignición en la mezcla (figura 4.2a), incluso a una temperatura muy baja y a presiones razonables (p. ej., 1 atm), los gases alrededor de la fuente de ignición alcanzan una temperatura suficiente para que la mezcla local se mueva las zonas aledañas y una llama se propaga (figura 4.2b). Esta llama, por supuesto, continúa propagándose incluso después de que se retira la fuente de ignición. En caso de sobrepasarse los límites, tanto el superior como el inferior, la llama no se propaga (sostiene por sí misma) una vez eliminada la fuente de ignición (figura 4.2c) [20].

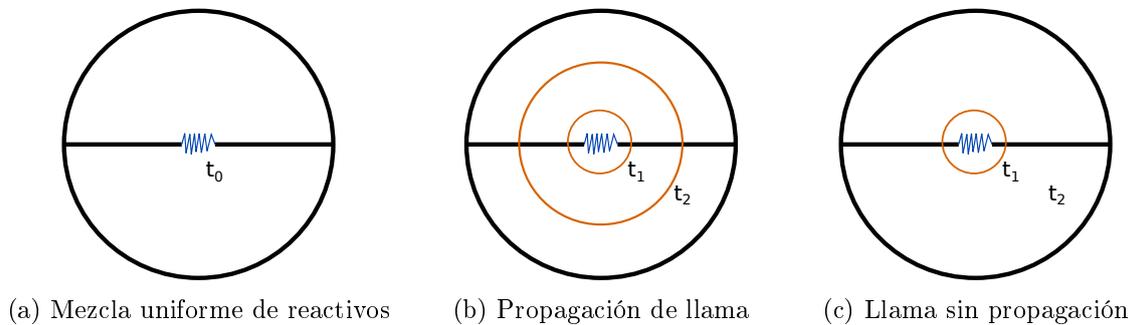


Figura 4.2: Propagación de la llama en mezcla uniforme.

Definición

Los límites de inflamabilidad de un combustible se definen como el porcentaje volumétrico del combustible respecto al total de la mezcla en para una determinada temperatura y presión de reactivos, estando estos uniformemente mezclados (ecuación 4.1).

$$LI = \frac{V_{Fuel}}{V_{Mezcla}} \quad (4.1)$$

LSI: Límite Superior de Inflamabilidad (UEL por sus siglas en inglés). Fracción volumétrica máxima de combustible en la mezcla combustible-comburente para que se produzca la combustión.

LII: Límite Inferior de Inflamabilidad (LEL por sus siglas en inglés). Fracción volumétrica mínima de combustible en la mezcla combustible-comburente para que se produzca la combustión.

En la tabla 4.1 se presentan los límites de inflamabilidad (inferior y superior) de combustibles gaseosos y líquidos, en mezclas con aire y oxígeno puro como comburente así como el porcentaje volumétrico de combustible en la mezcla correspondiente al punto estequiométrico.

Determinación experimental

Los límites de inflamabilidad se determinan a presión y temperatura ambiente, utilizando un tubo (dos pulgadas de diámetro y 5 pies de largo) y una bujía para la ignición (ver figura 4.3).

Tabla 4.1: Límites de inflamabilidad

Combustible	Símbolo	Aire			Oxígeno		Fuente
		LII	LSI	Esteq.	LII	LSI	
Metano	CH_4	5	15	9,47	5	61	[9, 20, 21]
Etano	C_2H_6	3,0	12,4	5,6	3,0	66	[9, 21]
Propano	C_3H_8	2,2	11,2	3,8	2	55	[9, 20, 21]
Butano	C_4H_{10}	1,9	8,4	3,1	1,8	49	[9, 21]
Iso-octano	C_8H_{18}	1	6,0	1,6	-	-	[21]
Hidrógeno	H_2	4	74,5	29,2	4	94	[9, 20, 21]
Monóxido de carbono	CO	12,5	74,2	29,5	15,5	94	[9, 20, 21]
Amoniaco	NH_3	15	28		15	79	[20]
Nafta	$C_{8,26}H_{15,5}$	1,4	7,6		-	-	[9]
Diesel	$C_{10,8}H_{18,7}$	0,3	10		-	-	[9]

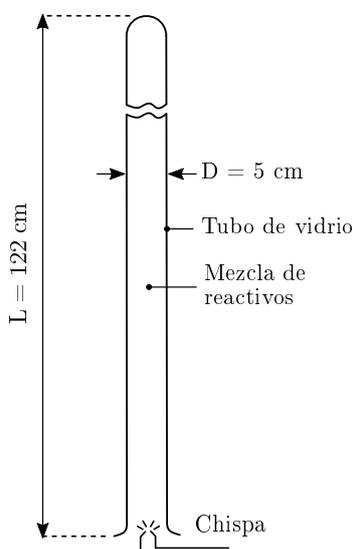


Figura 4.3: Probeta para determinación experimental de límites de inflamabilidad. Adaptado de [21].

Otra forma de determinar experimentalmente los límites es utilizando un recipiente esférico de paredes rígidas inmerso en un baño de agua, como el de las fotografías de la figura 4.4. Una vez generada la mezcla a analizar dentro del recipiente, se estabiliza la temperatura por medio del baño de agua, luego se de ignición por medio de una chispa y por medio de inspección visual (y fotográfica) se determina si existe propagación de la llama. En las fotografías de la figura 4.5 se observa la evolución de la llama dentro de los límites de inflamación.

Comportamiento de la mezclas de combustibles

Algunos combustibles gaseosos son mezcla de diversos gases. En caso de conocer la proporción de cada uno de estos gases en el total, así como los límites de inflamabilidad de cada gas, es posible estimar los límites de esta mezcla por medio del principio de Le Chatelier (ecuaciones 4.2 y 4.3) [22].

$$LII_{Mezcla} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{LII_i}} \quad (4.2)$$



Figura 4.4: Fotografías de banco de ensayos con ampolla de vidrio.

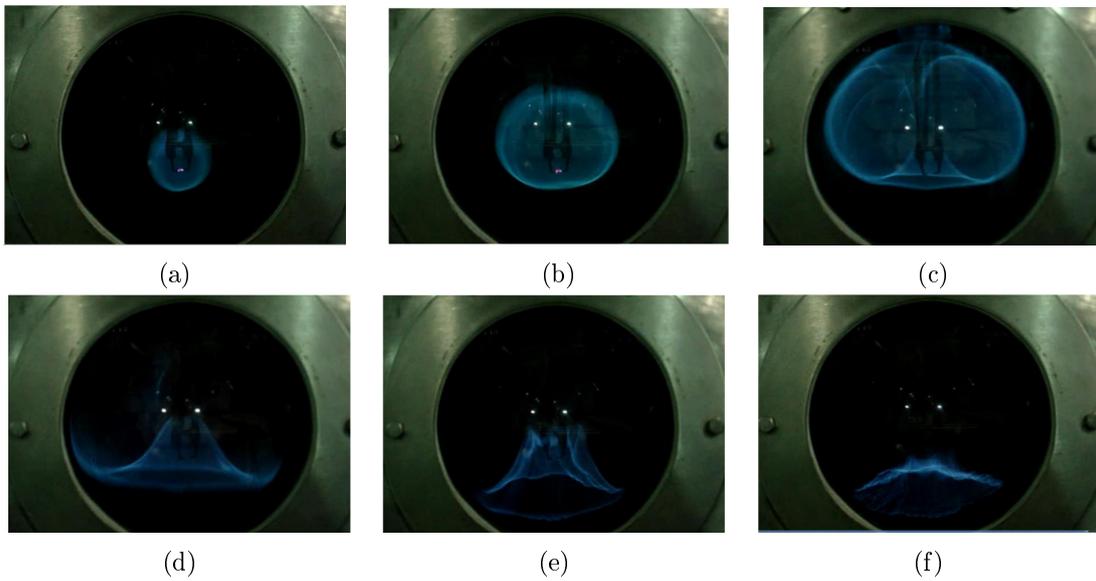


Figura 4.5: Fotografías de la evolución de la llama.

$$LSI_{Mezcla} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{LSI_i}} \quad (4.3)$$

Ejemplo: Supergas ($C_3H_8 = 40\%$; $C_4H_{10} = 60\%$)

$$LII_{SG} = \frac{1}{\frac{X_{C_3H_8}}{LII_{C_3H_8}} + \frac{X_{C_4H_{10}}}{LII_{C_4H_{10}}}} = \frac{1}{\frac{40}{2,2} + \frac{60}{1,9}} = 2,0\%$$

$$LSI_{SG} = \frac{1}{\frac{X_{C_3H_8}}{LSI_{C_3H_8}} + \frac{X_{C_4H_{10}}}{LSI_{C_4H_{10}}}} = \frac{1}{\frac{40}{11,2} + \frac{60}{8,4}} = 9,3\%$$

Influencia del comburente

Según se observa en la tabla 4.1 los límites de inflamabilidad dependen del comburente con el que se esté generando la mezcla reactiva [9]. El cambio de comburente entre aire y oxígeno puro repercute en mayor medida aumentando el LSI. Este fenómeno se debe a que en el LSI el exceso es negativo y por lo tanto la combustión es incompleta debido a la falta de oxígeno necesario.

Al sustituir aire por oxígeno se sustituye un gas inerte (N_2) por oxígeno y por lo tanto se puede conseguir mayores temperaturas de llama y consecuentemente combustiones autosustentadas con mayor porcentaje de combustible en la mezcla. El LII no varía significativamente con este cambio de comburente debido a que la limitante para la propagación de la llama no es la falta de oxígeno, sino que el problema radica en que la energía liberada por un volumen que reacciona no es suficiente para que el volumen adyacente supere la temperatura de ignición y la llama se propague. El hecho de sustituir nitrógeno por oxígeno solamente repercute en el cambio de calor específico de los gases y por lo tanto en el calor que se les debe aportar para subir su temperatura.

Influencia de la temperatura

Teniendo en cuenta que un aumento de la temperatura acelera las reacciones químicas, es razonable esperar que los límites de inflamabilidad aumenten cuando aumenta la temperatura de la mezcla [20]. Por ejemplo, considerese la mezcla reactiva representada en la figura 4.6a en rojo a una temperatura inicial T_1 , la cual se encuentra fuera de los límites de inflamabilidad. En caso de darle ignición a esa mezcla la llama no es capaz de propagarse por todo el volumen. Al aumentar la temperatura de la mezcla reactiva a T_2 la situación cambia dado que la energía liberada por el volumen que inicia la combustión es suficiente para elevar la temperatura de la masa adyacente por encima de la temperatura de ignición y por lo tanto propagar la llama. De este modo, la misma mezcla de reactivos a diferentes temperaturas tienen comportamientos diferentes, pasando de estar por fuera de los límites de inflamabilidad a estar dentro de ellos. El incremento del rango de inflamabilidad es leve y prácticamente lineal con el aumento de la temperatura, lo cual se esquematiza en la figura 4.6.

Existe un límite inferior de temperatura por sobre el cual no es necesario dar ignición a la mezcla con una fuente externa sino que la mezcla inicia la reacción al sobrepasar este límite. Este límite se denomina temperatura de autoignición, la cual depende de la riqueza de la mezcla (o exceso) y se representa esquemáticamente en la figura 4.6b.

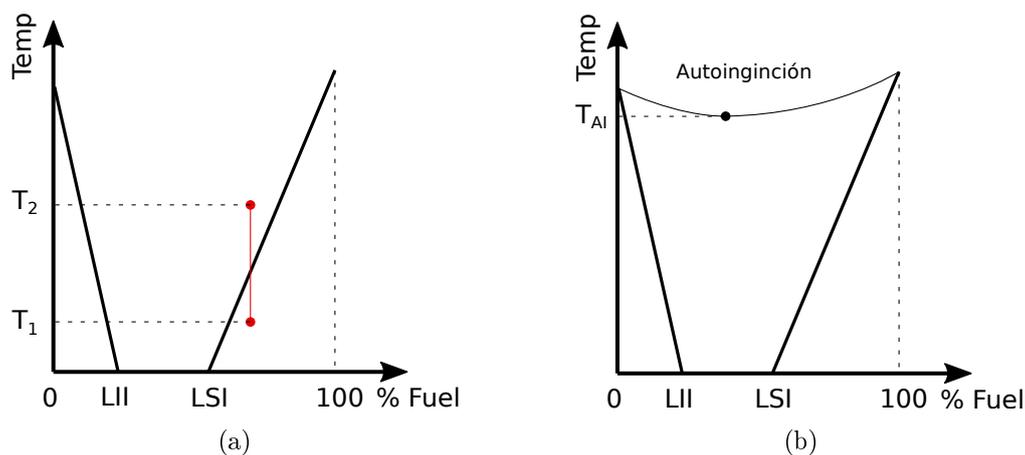


Figura 4.6: Variación de los límites de inflamación con la temperatura.

En la tabla 4.2 se presentan valores de temperaturas de autoignición de combustibles gaseosos y líquidos usuales.

Para el caso de combustibles líquidos los límites de inflamabilidad se definen una vez que el combustible se vaporiza y una vez en estado gaseoso se mezcla uniformemente con el comburente. Por lo tanto, existe un límite inferior de temperatura correspondiente a la curva de saturación del combustible líquido.

Tabla 4.2: Temperaturas de autoignición para diferentes combustibles.

Combustible	Formula	Temp. autoignición(°C)	Fuente
Hidrógeno	H_2	572	[20]
Metano	CH_4	637	[9]
Propano	C_3H_8	450	[9]
n-Butano	C_4H_{10}	288	[9]
n-Heptano	C_7H_{16}	260	[9]
n-Octano	C_8H_{18}	206	[9]
Nafta	$C_{8,26}H_{15,5}$	371	[9]
Kerosene	$C_{14}H_{30}$	260	[9]
Etanol	C_5H_5OH	90	[9]

Para los combustibles líquidos se definen dos temperaturas características, *Flash Point* y *Fire Point*, representadas en la figura 4.7. *Flash Point* corresponde a la temperatura en la cual la fracción de gases combustibles en la saturación son suficientes para iniciar la combustión en presencia de una fuente de ignición, pero la misma se extingue cuando el hisopo es retirado [9]. *Fire Point* corresponde a la temperatura en la cual la fracción de gases combustibles en la saturación son suficientes para mantener la llama de forma sostenida al retirar el hisopo. El conocimiento de estas dos temperaturas es crítico por ejemplo por temas de seguridad para el transporte y manipulación de los combustibles, particularmente el riesgo de inflamación ante un derrame del mismo.

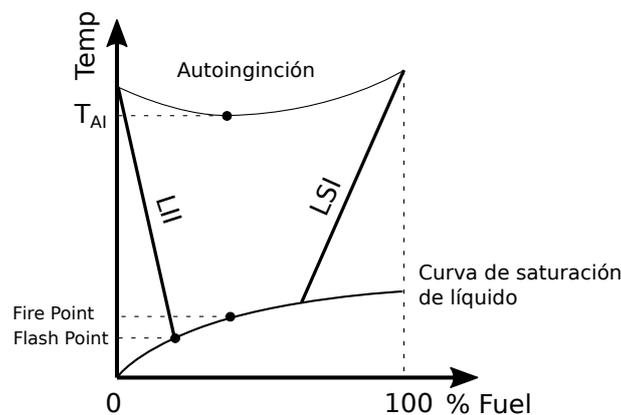


Figura 4.7: Variación de los límites de inflamabilidad en combustibles líquidos.

Influencia de gases inertes

La presencia de gases inertes en sustitución parcial del aire, reduce el rango entre los límites. Por un lado, se encuentra el efecto de sustituir moléculas de O_2 por inertes (CO_2 , N_2 , He , H_2O , etc.), lo cual resulta en disponer de menos O_2 y por lo tanto alcanzar menores temperaturas dificultando la propagación de la llama. Por otro lado, dependiendo de la capacidad calorífica del gas sustituto, se tiene una pérdida de calor mayor o menor reduciendo en mayor o menor medida la temperatura de la llama [20]. Estos fenómenos se observan en la figura 4.8, para la mezcla de metano+aire+inerte. Nótese que la dependencia del límite superior e inferior con la cantidad de inertes es diferente. La razón de esto es análoga a lo descrito en el cambio de comburente.

Otro resultado relevante de la mezcla con inertes es la existencia un valor máximo de inertes para el cual la combustión es posible. Es decir, para cada combustible, existe una cantidad mínima de inerte (dependiente del inerte) donde es posible asegurar que la mezcla no es explosiva.

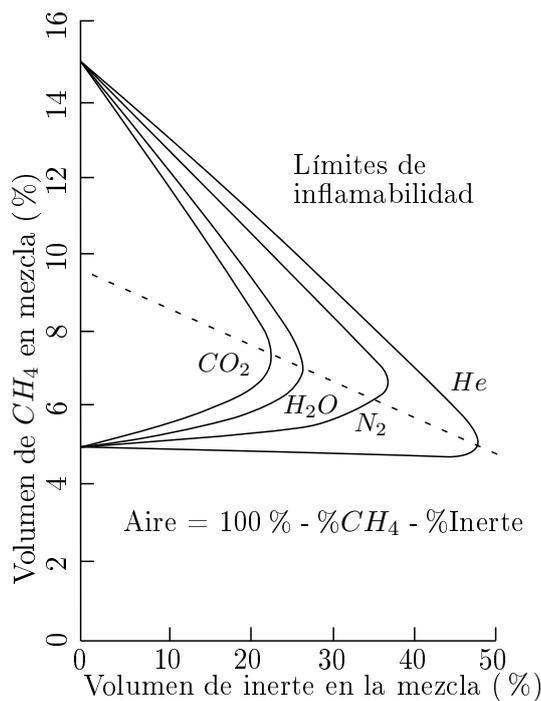


Figura 4.8: Límites de inflamabilidad para varias mezclas de metano + aire + inerte ($p = 1atm$; $T = 298K$, excepto para el agua que cuando se alcanza la temperatura de saturación, se varía la temperatura para que permanezca en estado gaseoso). Adaptado de [20].

Ejemplo de aplicación

Una de las aplicaciones de los límites inferiores de inflamabilidad de los combustibles es el seteo de detectores de fugas. La norma UNIT 1005, sobre instalaciones fijas de gases combustible exige (excluyendo algunas excepciones) la existencia de detectores de fuga en de gas en salas de calderas, los cuales se deben activar antes de que se alcance el 50 % del LII del gas utilizado. Los detectores se deben ubicar en las proximidades del equipo y en zonas donde se presume que se puede acumular el gas. La altura del mismo depende de la densidad del gas relativa a la del aire.

4.2. Combustión de sólidos

La combustión de sustancias sólidas involucra la sucesión de varios eventos de gran complejidad. Por tanto, con la finalidad de visualizar con claridad el fenómeno global, se estudiarán dos modelos simplificados aplicados a biomasa.

El proceso de combustión de biomasa involucra principalmente las siguientes etapas:

- Calentamiento.
- Secado.
- Pirólisis.
- Gasificación.
- Combustión de los volátiles.
- Combustión de la matriz carbonosa.

Dependiendo del tamaño de la partícula las etapas se considerarán simultáneas o secuenciales [23–27]. Para partículas pequeñas, menores a 3 mm, la mayoría de los modelos presentados en la literatura consideran etapas secuenciales, es decir que la totalidad de la partícula evoluciona de una etapa a la otra, mientras que para partículas mayores esta hipótesis ya no resulta razonable y consideran etapas simultáneas dentro de la partícula.

4.2.1. Modelo de etapas secuenciales

Este tipo de modelo es aplicable a partículas pequeñas, menores a 3 mm, donde a su vez, es razonable asumir que la temperatura de la partícula es uniforme y por tanto es posible considerar que las etapas son secuenciales. Analicemos entonces la evolución de una partícula de combustible desde temperatura ambiente hasta que la misma se quema completamente.

Inicialmente la partícula debe ser calentada hasta alcanzar la temperatura de **secado** (en el entorno de los 100°C) donde va a mantener una temperatura prácticamente constante hasta finalizar la etapa de secado (figura 4.9). Esta etapa es endotérmica, es decir, la partícula recibe calor del entorno necesario para evaporar el agua. El agua migra del combustible por difusión hasta la superficie.

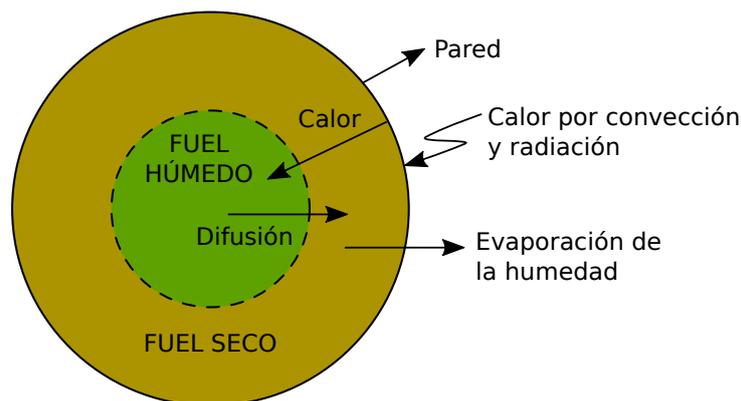


Figura 4.9: Esquema del proceso de secado de una partícula.

Seguidamente la partícula seguirá aumentando su temperatura, mediante una fuente de calor exterior, hasta alcanzar la temperatura de inicio de la **pirólisis**, en el entorno de 200°C dependiendo de la biomasa. La pirólisis se dará principalmente en un rango de temperaturas entre 200 y 600°C dependiendo de la tasa de calentamiento. Cabe destacar que dentro de la pirólisis ocurren tanto reacciones endotérmicas como exotérmicas, por lo que no es globalmente autosustentable y depende de calentamiento exterior. Los productos generados en la pirólisis son carbón (sólido) y volátiles (gaseosos) 4.10a. Estos últimos están compuestos por gases no-condensables (CO_2 ,

CO , H_2 , C_nH_m) y condensables ($C_nH_mO_p$). Dichos volátiles, al encontrar condiciones propicias (comburente y temperatura elevada), son quemados en el exterior de la partícula, produciendo lo que se conoce como llama (ver figura 4.10b). Si el oxígeno en el entorno de la partículas es suficiente, dicha llama se dará pegada a la superficie, sin embargo si la difusión de oxígeno desde el entorno hacia la superficie no es suficiente, la llama ocurrirá separada de la partícula. Se puede considerar que la combustión de los volátiles es simultánea a la pirólisis por lo que si el calor transferido por la llama a la partícula es suficiente para que ocurra la pirólisis, el proceso comienza a ser autosustentable.

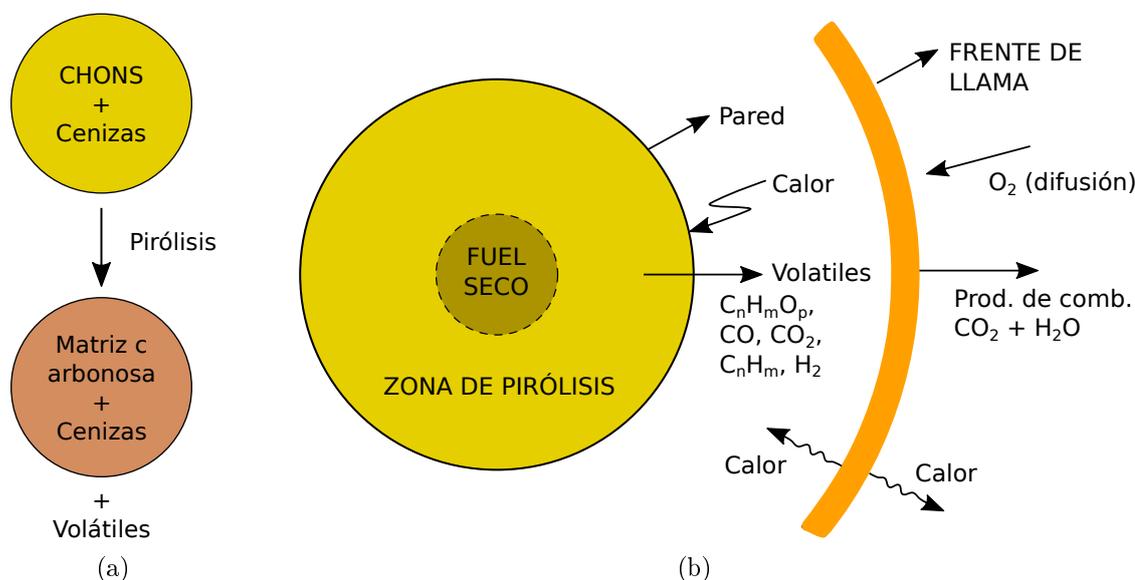
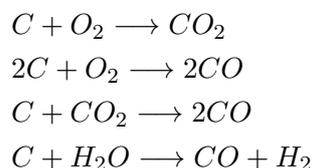


Figura 4.10: Esquema del proceso de pirólisis de una partícula.

Al finalizar la pirólisis queda una matriz carbonosa porosa que es consumida por medio de reacciones en la superficie con especies como O_2 , H_2O e CO_2 (figura 4.11). En esta etapa ocurre simultáneamente la **combustión directa** (O_2) y **gasificación** (H_2O e CO_2) **del carbón y combustión de los gases producidos**. Estas reacciones son las únicas reacciones heterogéneas sólido-gas (combustible-comburente) que serán consideradas. Si la cantidad de oxígeno es suficiente, el proceso estará dominado por la oxidación con O_2 y la combustión se dará en la superficie. Si no llega suficiente oxígeno a la superficie, la combustión estará dominada por la gasificación y la llama ocurrirá separada de la superficie. A continuación se presentan las principales reacciones en esta etapa:



Una vez finalizada la combustión de la matriz carbonosa restan las cenizas, siendo estas el residuo sólido remanente de la combustión.

En la Figura 4.12 se puede observar el proceso completo de combustión de una partícula a través de un cinematógrafo. Primero se observa la combustión homogénea de los volátiles con una llama más transparente, luminosa, esférica y alejada de la superficie (imágenes 4 a 27). Después de la extinción de la llama, se observa un breve período de atraso en la ignición del carbón que queda luego de la desvolatilización (imagen 33 a 36). Inmediatamente comienza la ignición de la partícula en la superficie presentando una llama luminosa pegada a la superficie (imágenes 42 a 70) [28].

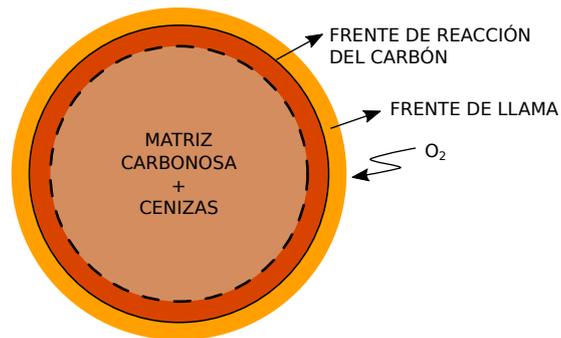


Figura 4.11: Esquema del proceso de combustión de la matriz carbonosa.

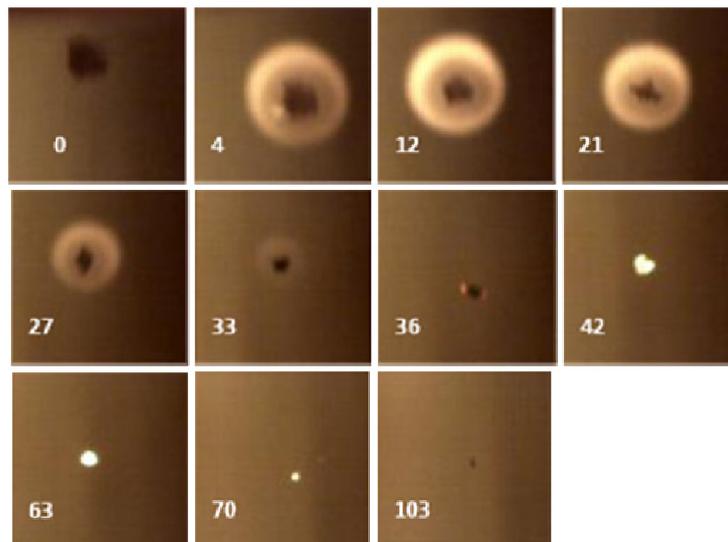


Figura 4.12: Imágenes de la combustión de una partícula de bagazo de caña captados por un cinematógrafo [28].

La secuencia de estas etapas se puede observar a partir de análisis térmicos (descritos en la sección 1.3.9) como el representado en la figura 4.13, el cual corresponde a madera de eucalipto. En estos diagramas se representan la evolución de pérdida de masa en función de la temperatura (termogravimetría - TG) y el flujo de calor en las (calorimetría espectral diferencial - DSC), tanto en atmósfera inerte (líneas sólidas) como en atmósfera oxidante (líneas punteadas) desde temperatura ambiente hasta 1200K. Además se traza la derivada primera y segunda de esta curva (DTG y DDTG respectivamente), las cuales facilitan la identificación de procesos a partir de picos y puntos característicos.

A medida que aumenta la temperatura, en primer se observa un pico en DTG entre los 60 y 100°C, correspondiente al secado de la partícula. El secado también se manifiesta con un pico endotérmico en la curva DSC (azul). El proceso de sacado es independiente de la atmósfera, por lo tanto ambas curvas (punteada y sólida) se manifiestan superpuestas. Luego del secado, se aprecia un gran pico en la curva DTG (con un hombro a la izquierda) entre 500 y 650K. Este pico (y hombro) corresponden a la pirólisis de la madera¹. Por último, en la curva DTG oxidante (roja punteada) se observa un nuevo pico, con un máximo de tasa de pérdida de masa a los 770K, el cuál corresponde a la combustión de la matriz carbonosa [29–32].

¹El pico principal corresponde a pirólisis de la celulosa mientras que el hombro (a menores temperaturas) corresponde a la pirólisis de la hemicelulosa.

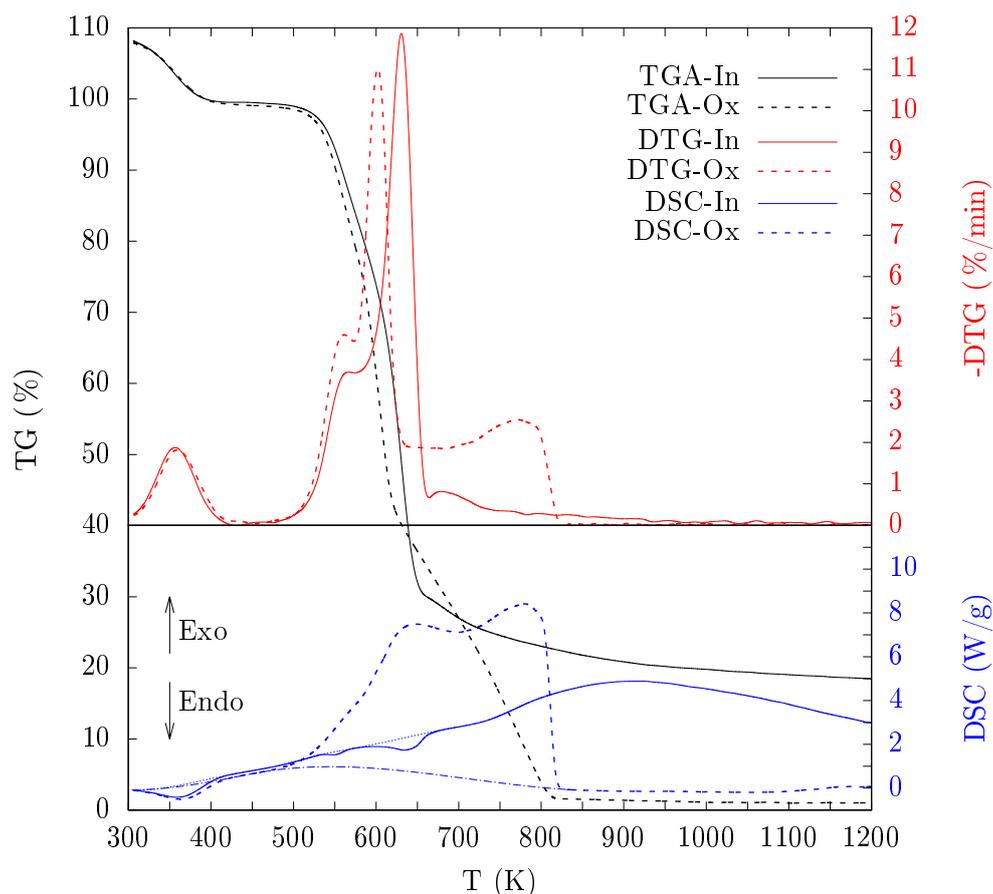


Figura 4.13: Análisis térmicos simultáneos de Eucalipto.

Las reacciones ocurren a temperaturas menores en atmósfera oxidante, lo cual indica que la combustión de los volátiles está generando un calentamiento adicional. A partir de estas diferencias se puede determinar la temperatura a la cuál comienza la combustión de los volátiles. Esta se define como la temperatura de ignición de la biomasa [14]. En la 4.13 se observa que esto ocurre aproximadamente a los 510K (237°C). En la tabla 4.3 se presentan temperaturas de ignición típicas para diferentes combustibles sólidos.

Tabla 4.3: Temp. de ignición de algunos combustibles sólidos.

Combustible	Temperatura de ignición(°C)	Fuente
Madera de Eucaliptus	238	[33]
Madera de Álamo	235,0	[14]
Bagazo de caña de azúcar	256,5	[11]
Rastrojos de cultivos	219-250	[14,33]
Carbón mineral	427,0	[11]

4.2.2. Modelo de etapas simultáneas

El modelo anterior, de etapas secuenciales es valido para partículas pequeñas (menores a 3mm). Para partículas de mayor tamaño, donde la temperatura dentro del sólido no es uniforme, ocurren una simultaneidad de etapas dentro del mismo. La combustión ocurre a partir de tres frentes que avanzan hacia el interior de la partícula determinando cuatro etapas simultaneas: secado, pirólisis, combustión y gasificación de la matriz carbonosa y combustión de los gases [34–36]. En este modelo simplificado las etapas son simultaneas en la partícula entera, sin embargo dentro de cada volumen de control se considera que ocurre un único proceso a la vez. Es decir que dentro de cada volumen las etapas van a ocurrir de forma secuencial análogamente al modelo de etapas secuenciales. En este sentido se pueden considerar tres frentes de avance. Primero comienza el secado en dirección al centro de la partícula, dividiendo la misma en una zona seca y otra húmeda. A medida que las zonas secas alcanzan la temperatura adecuada comienza a avanzar el frente de pirólisis. Finalmente ocurre el avance del frente de combustión de la matriz carbonosa, dejando como residuo una pequeña capa de cenizas [34]. La combustión de los gases se da en el exterior de la partícula de forma análoga al modelo de una etapa. Tanto la combustión de la matriz carbonosa como de los gases aportan calor hacia el interior de la partícula y hacia el exterior. En las Figuras 4.14 y 4.15 se representan las diferentes zonas y avances de los procesos.

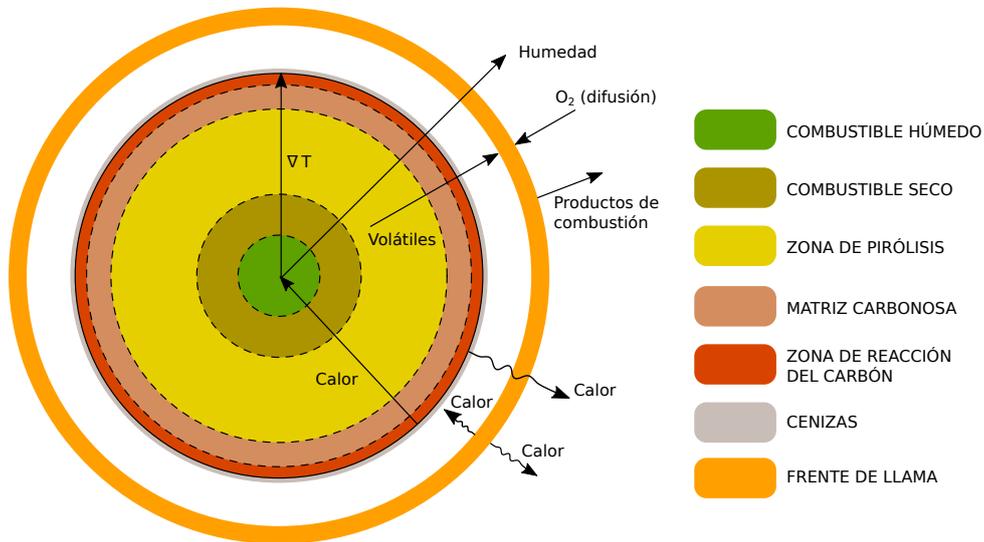


Figura 4.14: Esquema del proceso de combustión de una partícula en etapas simultaneas, modelo radial

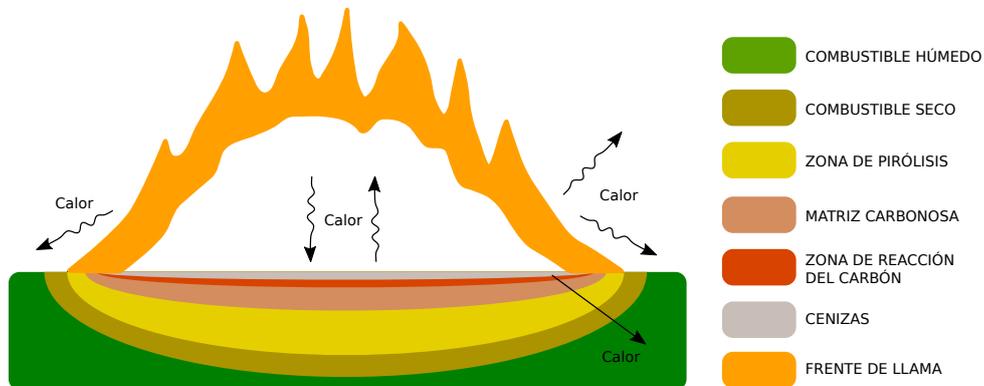


Figura 4.15: Esquema del proceso de combustión de una partícula en etapas simultaneas visto desde la superficie

Bibliografía

- [1] Y Cengel and A Boles. *Termodinámica*. McGraw-Hill, 2012.
- [2] S R Turns. *An introduction of Combustion: Concepts and applications*. Turns, S. R., 2012.
- [3] *NFPA 921 - Guide for Fire and Explosion Investigations*. NFPA, 2014.
- [4] R Borghi and M Destriau. *Combustion and Flames - Chemical and Physical Principles*. Technip, 1998.
- [5] Sjaak van Loo and Jaap Koppejan. *The Handbook of Biomass Combustión and Co-Firing*. Earthschan, 2008.
- [6] P Basu. *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier Inc., 2010.
- [7] R. Saidur, E. A. Abdelaziz, A. Demirbas, Hossain M. S., and S. Mekhilef. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:2262–2289, 2011.
- [8] A A Khan, W De Jong, P J Jansens, and H Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90:21–50, 2009.
- [9] Sara McAllister, Jyh-Yuan Chen, and A Carlos Fernandez-Pello. *Fundamentals of combustion processes*. 2011.
- [10] A Garcia-Maraver, J Mata-Sanchez, M Carpio, and J A Perez-Jimenez. Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. *Journal of the Energy Institute*, 90:214–228, 2017.
- [11] D. A. Mortari, I. Avila, A. M. Dos Santos, and P. M. Crnkovic. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. *Revista de Engenharia Térmica*, 9(1-2):81, 2010.
- [12] M Stenseng, A Zolin, R Cenni, F Frandsen, A Jensen, and K Dam-Johansen. Thermal analysis in combustion research. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64:1325–1334, 2001.
- [13] J M Jones, A Saddawi, B Dooley, E J S Mitchell, J Werner, D.j. Waldron, S Weatherstone, and A Williams. Low temperature ignition of biomass. *Fuel Processing Technology*, 134:372–377, 2015.
- [14] Thomas Grotkjær, Kim Dam-Johansen, Anker D. Jensen, and Peter Glarborg. An experimental study of biomass ignition. *Fuel*, 82(7):825–833, 2003.
- [15] X Huang, X Jiang, X Han, and H Wang. Combustion Characteristics of Fine- and Micro-pulverized Coal in the Mixture of O₂/CO₂. *Energy and Fuels*, 22, 2008.

- [16] M C Mayoral, M T Izquierdo, J M Andrés, and B Rubio. Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. *Thermochimica Acta*, 370:91–97, 2001.
- [17] Roberto García, Consuelo Pizarro, Antonio G. Lavín, and Julio L. Bueno. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*, 139:1–4, 2013.
- [18] Luís Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, and Edgardo Olivares-Gómez. *Biomassa para energia*. Editora da Unicamp, 2008.
- [19] R E Sonntag and G J Van Wyle. *Introducción a la Termodinámica Clásica y Estadística*, chapter Reacciones, pages 437–481. Limusa Noriega, 1993.
- [20] Irvin Glassman and Richard Yetter. *Combustion*. Elsevier Inc., forth edition, 2008.
- [21] Kenneth K. Kuo. *Principles of Combustion*. John Wiley and Sons, New Jersey, second edition, 2005.
- [22] Chad V. Mashuga and Daniel A. Crowl. Derivation of Le Chatelier’s mixing rule for flammable limits. *Process Safety Progress*, 19(2):112–117, 2000.
- [23] Y. Haseli, J. A. van Oijen, and L. P.H. de Goey. A detailed one-dimensional model of combustion of a woody biomass particle. *Bioresource Technology*, 102(20):9772–9782, 2011.
- [24] Y. Haseli, J. A. van Oijen, and L. P.H. de Goey. Reduced model for combustion of a small biomass particle at high operating temperatures. *Bioresource Technology*, 131:397–404, 2013.
- [25] L. Ma, J. M. Jones, M. Pourkashanian, and A. Williams. Modelling the combustion of pulverized biomass in an industrial combustion test furnace. *Fuel*, 86(12-13):1959–1965, 2007.
- [26] Jaakko Saastamoinen, Martti Aho, Antero Moilanen, Lasse Holst Sørensen, Sønrik Clausen, and Mogens Berg. Burnout of pulverized biomass particles in large scale boiler - Single particle model approach. *Biomass and Bioenergy*, 34(5):728–736, 2010.
- [27] P. L. Woodfield, J. H. Kent, and T. F. Dixon. Computational modelling of combustion instability in bagasse-fired furnaces. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 21(1-3):17–25, 2000.
- [28] Yiannis A. Levendis, Kulbhushan Joshi, Reza Khatami, and Adel F. Sarofim. Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse. *Combustion and Flame*, 158(3):452–465, 2011.
- [29] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13):1781–1788, 2007.
- [30] S. Munir, S. S. Daood, W. Nimmo, A. M. Cunliffe, and B. M. Gibbs. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, 100(3):1413–1418, 2009.
- [31] L Gašparovič, J Labovský, J Markoš, and L’. Jelemensky. Calculation of Kinetic Parameters of the Thermal Decomposition of Wood by Distributed Activation Energy Model (DAEM). *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 26(1):45–53, 2012.
- [32] Akinwale O. Aboyade, Marion Carrier, Edson L. Meyer, Johannes H. Knoetze, and Johann F. Görgens. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues. *Thermochimica Acta*, 530:95–106, 2012.

- [33] Gabriel Pena-Vergara. *Aprovechamiento energético de rastrojos en Uruguay*. PhD thesis, Universidad de la República, 2022.
- [34] Ramin Mehrabian, Ali Shiehnejadhesar, Robert Scharler, and Ingwald Obernberger. Multi-physics modelling of packed bed biomass combustion. *Fuel*, 122(2014):164–178, 2014.
- [35] Fang He and Frank Behrendt. A new method for simulating the combustion of a large biomass particle-A combination of a volume reaction model and front reaction approximation. *Combustion and Flame*, 158(12):2500–2511, 2011.
- [36] Hong Lu, Warren Robert, Gregory Peirce, Bryan Ripa, and Larry L. Baxter. Comprehensive study of biomass particle combustion. *Energy and Fuels*, 22(4):2826–2839, 2008.
- [37] S. Pérez, C. J. Renedo, A. Ortiz, M. Mañana, D. Silió, and J. Peredo. Comparison of energy potential of the eucalyptus globulus and the eucalyptus nitens. *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 1(4):196–200, 2006.
- [38] Gabriel Pena-vergara, Alvaro Durante, Pedro Curto-risso, Nestro Tancredi, Alejandor Amaya, Ana Claudia Pina, and Edgar Franco. Characterization of Residual Biomass from Agricultural and Agroindustrial Activities. In *COBEM 2017*, Curitiba, Brasil, 2017.
- [39] S V Vassilev, D Baxter, L K Andersen, and C G Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89:913–933, 2010.
- [40] G Pena-Vergara, F J Borges Gomes, L Colodette, and W A Bizzo. Characterization and energy potential assesment of forestry residues from the paper and pulp industry. *5th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation*, 2014.
- [41] José Otávio Brito, Luiz E. G. Barrichelo, Hilton Thadeu Z. do Couto, Edsion C. M. Fazio, Lenine Corradini, Marco A. Carrera, and Antonio José Migliorini. AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE EXPLORAÇÃO FLORESTAL DO EUCALIPTO PARA FINS ENERGÉTICOS. Technical report, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1979.
- [42] Waldir Antonio Bizzo, Paulo César Lenço, Danilo José Carvalho, and João Paulo Soto Veiga. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29:589–603, 2014.
- [43] Francesco Cherubini. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7):1412–1421, 2010.
- [44] Francesco Cherubini and Sergio Ulgiati. Crop residues as raw materials for biorefinery systems - A LCA case study. *Applied Energy*, 87(1):47–57, 2010.
- [45] G Almeida, J O Brito, and P Perré. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology*, 101:9778–9784, 2010.
- [46] A. Ergüdenler and A. E. Ghaly. A comparative study on the thermal decomposition of four cereal straws in an oxidizing atmosphere. *Bioresource Technology*, 50(3):201–208, 1994.
- [47] Harun Uzun, Zeynep Yıldız, Jillian L. Goldfarb, and Selim Ceylan. Improved prediction of higher heating value of biomass using an artificial neural network model based on proximate analysis. *Bioresource Technology*, 234:122–130, 2017.

- [48] Kricka Tajana, Bil Nikola, Zija, Jurisic Vanja, Voca Neven, and Matin Ana. Energy analysis of main residual biomass in Croatia. *African Journal of Agricultural Research*, 7(48):6383–6388, 2012.
- [49] L. Jiménez and F. González. Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels. *Fuel*, 70(8):947–950, 1991.
- [50] B.J. McBride and S. Gordon. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and application. ii. users manual and program description. *NASA, reference publication 1311*, pages 73–105, 1996.
- [51] S V Vassilev, D Baxter, L K Andersen, and C G Vassileva. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105:40–76, 2013.

Anexo A

Caracterización

A.1. Composición elemental

Tabla A.1: Composición elemental de combustibles sólidos (% b.s.s.c.)

Sustancia	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	Fuente
Madera de Eucalyptus	48,5	6,7	44,6	0,2	-	[33]
Corteza Eucalyptus	49,9	6,6	42,6	0,6	0,2	[37]
Madera de Pino	49,4	6,0	44,5	0,06	0,03	[18]
Bagazo de Caña	49,7	6,0	43,9	0,4	0,01	[18]
Cáscara de Arroz	45,6	6,7	47,1	0,6	0	[6]
Rastrojo de Arroz	48,8	7,0	43,2	1,0	-	[33]
Rastrojo de Cebada	48,8	6,1	44,8	0,3	<0,1	[38]
Rastrojo de Maíz	48,9	5,5	44,9	0,7	-	[38]
Rastrojo de Soja	48,9	6,8	43,3	1,0	-	[33]
Rastrojo de Sorgo	50,6	5,9	42,8	0,7	0,0	[38]
Rastrojo de Trigo	49,8	5,9	43,2	0,2	0,9	[38]
Carbón mineral	62,9-86,9	3,5-6,3	4,4-29,9	0,5-2,9	0,2-9,8	[39]
Carbón bituminoso	83,1	5,0	9,5	1,3	1,1	[39]
Carbón sub-bituminoso	74,4	5,6	17,7	1,4	0,9	[39]
Lignito	64,0	5,5	23,7	1,0	5,8	[39]

Tabla A.2: Composición elemental de combustibles gaseosos (% volumen)

Gas	Familia	Composición
Gas Natural	2 ^{da}	$CH_4=90-96$; $C_2H_6=2-4$; $C_3H_8 <2$; $N_2 <2$; $CO_2 <2$; Otros<1
Supergas	3 ^{ra}	$C_3H_8=60$; $C_4H_{10}=40$
Propano industrial	3 ^{ra}	$C_3H_8=80$; $C_4H_{10}=20$
Aire propanado	2 ^{da}	$C_3H_8=60$; Aire=20
Butano comercial	3 ^{ra}	$C_3H_8=25$; $C_4H_{10}=75$
Biogás	1 ^{ra}	$CH_4=50-70$; $CO_2=30-45$; $H_2 <1$; $N_2 <1$; $O_2 <1$; $H_2O=Sat$
Syngas	1 ^{ra}	$CO=20-70$; $H_2=5-20$; $CO_2=5-25$; $N_2 <10-60$; $CH_4=0-25$; $H_2O=Sat$

A.2. Humedad en combustibles sólidos

Tabla A.3: Humedad total (% b.h.)

Sustancia	Humedad Total	Fuente
Madera de Eucalyptus	50-53	[40, 41]
Corteza de Eucalyptus	62-66	[40, 41]
Corteza de leña	30-60	[6]
Aserrín	25-55	[6]
Cáscara de Arroz	7-10	[6]
Residuos de alimentos	70	[6]
Bagazo de caña de azúcar	50	[42]
Rastrojo de Arroz	40-80	[6, 33]
Rastrojo de Cebada	8,8	[38]
Rastrojo de Maíz	15-27	[38, 43]
Rastrojo de Soja	9,2	[33]
Rastrojo de Sorgo	29	[38]
Rastrojo de Trigo	8-20	[6, 38, 44]
Carbón mineral	0,4-20,2	[39]
Carbón bituminoso	3,1	[39]
Carbón sub-bituminoso	8,2	[39]
Lignito	10,5	[39]

A.3. Composición próxima

Tabla A.4: Composición próxima (% b.s.)

Sustancia	CF	V	Cenizas	Fuente
Madera de Eucalyptus Dunnii	13,3	86,3	0,4	[33]
Madera de Pino	17,7	82,5	0,3	[18]
Corteza Eucalyptus Urograndis	15,1	80,4	4,5	[40]
Ramas de Eucalyptus Urograndis	14,8	84,3	0,9	[40]
Bagazo de Caña	6,9	90,0	3,1	[42]
Cáscara de Arroz	16,6	65,5	17,9	[6]
Rastrojo de Arroz	17,4	64,1	18,5	[33]
Rastrojo de Cebada	15,5	77,1	7,4	[38]
Rastrojo de Maíz	16,5	78,7	4,7	[38]
Rastrojo de Soja	14,3	78,7	7,0	[33]
Rastrojo de Sorgo	15,0	78,0	7,0	[38]
Rastrojo de Trigo	15,7	75,1	9,2	[38]
Carbón mineral	20,0-71,8	12,4-51,8	5,7-52,0	[39]
Carbón bituminoso	54,3	30,0	15,7	[39]
Carbón sub-bituminoso	37,2	36,4	26,4	[39]
Lignito	28,7	36,7	34,6	[39]

Anexo B

Propiedades

B.1. Poder calorífico

Tabla B.1: Poder Calorífico a 298K de algunos combustibles

Sustancia	Símbolo	Estado	Q_p^i (kJ/kmol)	Q_p^s (kJ/kmol)
Acetileno	C_2H_2	Gas	1.256.439,84	1.300.482,88
Amoníaco	NH_3	Gas	316.760,10	382.824,66
Benceno	C_6H_6	Gas	3.171.603,58	3.303.732,70
Butano-n	C_4H_{10}	Gas	2.658.813,52	2.879.028,74
Butano-1	C_4H_8	Gas	2.542.931,69	2.719.103,86
Carbono	C	Sólido	393.776,08	393.776,08
Monóxido de Carbono	CO	Gas	283.178,82	283.178,82
Tetracloruro de Carbono	CCl_4	Gas	287.012,68	287.012,68
Dodecano-n	$C_{12}H_{26}$	Gas	7.580.093,80	8.152.653,35
Etano	C_2H_6	Gas	1.428.792,81	1.560.921,94
Etileno	C_2H_4	Gas	1.323.846,90	1.323.846,90
Heptano-n	C_7H_{16}	Gas	4.504.393,06	4.856.737,40
Hexano-n	C_6H_{14}	Gas	3.889.269,66	4.197.570,96
Hidrógeno	H_2	Gas	241.988,25	286.031,29
Ácido Sulfhídrico	H_2S	Gas	221.828,81	265.871,85
Metano	CH_4	Gas	802.359,0	890.940,99
Octano-n	C_8H_{18}	Gas	5.119.516,46	5.515.903,85
Octano-n	C_8H_{18}	Líquido	5.077.983,41	5.474.370,79
Pentano-n	C_5H_{12}	Gas	3.274.271,87	3.538.530,12
Propano	C_3H_8	Gas	2.045.364,84	2.221.537,01
Etanol	C_2H_5OH	Líquido	1.236.006,90	1.368.136,02

Tabla B.2: Poder calorífico a 298K de combustibles sólidos (MJ kg^{-1}) (b.s.)

Combustible	Q_p^s	Q_p^i	Fuente
Madera de Eucalyptus	19,51-20,0	18,05	[33, 45]
Corteza de Eucalyptus	16,9-17,1	-	[40, 45]
Ramas de Eucalypto	19,4		[40]
Madera de Pino	20,0	-	[18]
Bagazo de Caña	17,3-17,72	-	[18, 42]
Rastrojo de Arroz	15,20-16,10	13,95	[6, 18, 33]
Rastrojo de Cebada	18,16	16,91-17,76	[33, 46]
Rastrojo de Maíz	17,68-18,24	17,09-18,31	[33, 46, 47]
Rastrojo de Soja	17,86	15,75-16,47	[33, 48]
Rastrojo de Sorgo	17,92	16,71	[33]
Rastrojo de Trigo	17,0-17,66	16,49-17,6	[33, 44, 47]
Orujo de aceituna	21,055	-	[49]
Poda de olivo	20,791	-	[49]
Lignito	24,451	-	[6]
Antracita	29,963	-	[6]

B.2. Entalpía de formación

Tabla B.3: Entalpías de formación para diferentes compuestos, a $T_{ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{ref} = 1\text{ atm}$.

Sustancia	Símbolo	Estado	Entalpía de formación hf° (kJ/kmol)
Acetileno	C_2H_2	Gas	226.899,44
Amoníaco	NH_3	Gas	-46.222,27
Argón	A	Gas	0,00
Benceno	C_6H_6	Gas	82.982,38
Butano-n	C_4H_{10}	Gas	-126.232,02
Butano-1	C_4H_8	Gas	-125,60
Carbono	C	Grafito	0,00
Dióxido de Carbono	CO_2	Gas	-393.776,08
Monóxido de Carbono	CO	Gas	-110.597,25
Dodecano-n	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Gas	-291.066,34
Etano	C_2H_6	Gas	-84.724,08
Etileno	C_2H_4	Gas	52.318,25
Heptano-n	C_7H_{16}	Gas	-187.945,45
Hexano-n	C_6H_{14}	Gas	-167.304,53
Hidrógeno	H_2	Gas	0,00
Ácido Sulhídrico	H_2S	Gas	-20.159,44
Metano	CH_4	Gas	-74.897,67
Óxido Nítrico	NO	Gas	90.434,88
Nitrógeno	N_2	Gas	0,00
Octano-n	C_8H_{18}	Gas	-208.586,38
Octano-n	C_8H_{18}	Líquido	-250.119,43
Oxígeno	O_2	Gas	0,00
Pentano-n	C_5H_{12}	Gas	-146.538,00
Propano	C_3H_8	Gas	-103.916,38
Dióxido de Azufre	SO_2	Gas	-297.095,33
Agua	H_2O	Gas	-241.988,25
Agua	H_2O	Líquido	-286.031,29
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Líquido	-277.510,00

B.3. Polinomios de entalía sensible

Se definen dos términos para determinar la entalpía de los gases.

$$h_a(T) = R \left(-\frac{a_1}{T} + a_2 \ln(T) + a_3 T + a_4 \frac{T^2}{2} + a_5 \frac{T^3}{3} + a_6 \frac{T^4}{4} + a_7 \frac{T^5}{5} \right)$$

$$h_b(T) = R \left(-\frac{b_1}{T} + b_2 \ln(T) + b_3 T + b_4 \frac{T^2}{2} + b_5 \frac{T^3}{3} + b_6 \frac{T^4}{4} + b_7 \frac{T^5}{5} \right)$$

Para temperaturas en el rango de 200 a 1000 K:

$$h(T) = h_a(T) - h_a(T_{ref})$$

Para temperaturas en el rango de 1000 a 6000 K:

$$h(T) = h_b(T) - h_b(1000) + h_a(1000) - h_a(T_{ref})$$

Donde R es la constante universal de los gases, la temperatura está contabilizada en grados Kelvin. La unidad de h depende del R elegido, si se utiliza $R=8.314472$ kJ/(kmol K) la entalpía se obtiene en kJ/kmol del gas.

A continuación se presentan los coeficientes para las correlaciones presentadas en McBride & Gordon, 1996 [50].

	CO_2	CO	H_2O	O_2	SO_2	N_2	H_2
a_1	4,94E+04	1,49E+04	-3,95E+04	-3,43E+04	-5,31E+04	2,21E+04	4,08E+04
a_2	-6,26E+02	-2,92E+02	5,76E+02	4,85E+02	9,09E+02	-3,82E+02	-8,01E+02
a_3	5,30E+00	5,72E+00	9,32E-01	1,12E+00	-2,36E+00	6,08E+00	8,21E+00
a_4	2,50E-03	-8,18E-03	7,22E-03	4,29E-03	2,20E-02	-8,53E-03	-1,27E-02
a_5	-2,13E-07	1,46E-05	-7,34E-06	-6,84E-07	-2,51E-05	1,38E-05	1,75E-05
a_6	-7,69E-10	-1,09E-08	4,96E-09	-2,02E-09	1,45E-08	-9,63E-09	-1,20E-08
a_7	2,85E-13	3,03E-12	-1,34E-12	1,04E-12	-3,37E-12	2,52E-12	3,37E-12
b_1	1,18E+05	4,62E+05	1,03E+06	-1,04E+06	-1,13E+05	5,88E+05	5,61E+05
b_2	-1,79E+03	-1,94E+03	-2,41E+03	2,34E+03	-8,25E+02	-2,24E+03	-8,37E+02
b_3	8,29E+00	5,92E+00	4,65E+00	1,82E+00	7,62E+00	6,07E+00	2,98E+00
b_4	-9,22E-05	-5,66E-04	2,29E-03	1,27E-03	-2,00E-04	-6,14E-04	1,25E-03
b_5	4,86E-09	1,40E-07	-6,84E-07	-2,19E-07	5,66E-08	1,49E-07	-3,74E-07
b_6	-1,89E-12	-1,79E-11	9,43E-11	2,05E-11	-5,45E-12	-1,92E-11	5,94E-11
b_7	6,33E-16	9,62E-16	-4,82E-15	-8,19E-16	2,92E-16	1,06E-15	-3,61E-15

B.4. Entropía absoluta

Tabla B.4: Entropía absoluta para diferentes compuestos, a $T_{ref} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{ref} = 1\text{ atm}$.

Sustancia	Símbolo	Estado	Entropía absoluta $\tilde{s}_{i,ref}^{\circ}$ (kJ/kmolK)
Acetileno	C ₂ H ₂	Gas	200.953,84
Amoníaco	NH ₃	Gas	192.634,67
Benceno	C ₆ H ₆	Gas	269.378,71
Butano-n	C ₄ H ₁₀	Gas	310.325,62
Butano-1	C ₄ H ₈	Gas	305.803,87
Carbono	C	Grafito	5.697,82
Carbono	C	Gas	158.098,17
Dióxido de Carbono	CO ₂	Gas	213.782,19
Monóxido de Carbono	CO	Gas	198.035,64
Tetracloruro de Carbono	CCl ₄	Gas	309.613,86
Dodecano-n	C ₁₂ H ₂₆	Gas	622.953,97
Etano	C ₂ H ₆	Gas	229.645,98
Etileno	C ₂ H ₄	Gas	219.597,66
Heptano-n	C ₇ H ₁₆	Gas	428.058,43
Hexano-n	C ₆ H ₁₄	Gas	388.660,64
Hidrógeno	H ₂	Gas	130.674,21
Metano	CH ₄	Gas	186.312,60
Óxido Nítrico	NO	Gas	210.759,33
Nitrógeno	N ₂	Gas	191.617,28
Octano-n	C ₈ H ₁₈	Gas	467.037,54
Octano-n	C ₈ H ₁₈	Líquido	361.027,76
Oxígeno	O ₂	Gas	205.165,76
Pentano-n	C ₅ H ₁₂	Gas	349.179,12
Propano	C ₃ H ₈	Gas	270.090,47
Dióxido de Azufre	SO ₂	Gas	248.695,92
Agua	H ₂ O	Gas	188.849,80
Agua	H ₂ O	Líquido	69.986,55
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	160.100,00

B.5. Límites de inflamabilidad

Tabla B.5: Límites de inflamabilidad

Sustancia	Símbolo	Aire			Oxígeno		Fuente
		LII	LSI	Esteq.	LII	LSI	
Metano	CH_4	5	15	9,47	5	61	[9, 20, 21]
Etano	C_2H_6	3,0	12,4	5,6	3,0	66	[9, 21]
Propano	C_3H_8	2,2	11,2	3,8	2	55	[9, 20, 21]
Butano	C_4H_{10}	1,9	8,4	3,1	1,8	49	[9, 21]
Pentano	C_5H_{12}	1,4	7,80	2,56	-	-	[21]
Hexano	C_6H_{14}	1,18	7,40	2,16	-	-	[21]
Heptano	C_7H_{16}	1	6	1,87	-	-	[21]
Iso-octano	C_8H_{18}	1	6,0	1,6	-	-	[21]
Hidrógeno	H_2	4	74,5	29,2	4	94	[9, 20, 21]
Monóxido de carbono	CO	12,5	74,2	29,5	15,5	94	[9, 20, 21]
Amoniaco	NH_3	15	28		15	79	[20]
Acetileno	C_2H_2	2,5	80	7,72	-	-	[21]
Nafta	$C_{8,26}H_{15,5}$	1,4	7,6		-	-	[9]
Diesel	$C_{10,8}H_{18,7}$	0,3	10		-	-	[9]
Etanol	C_2H_5OH	3,3	19		-	-	[9]
Metanol	CH_3OH	5,88	49,94	12,24	-	-	[21]

Anexo C

Temperaturas particulares

C.1. Temperaturas características

Tabla C.1: Temperaturas de ignición de algunos combustibles

Combustible	Temperatura de ignición(°C)	Fuente
Madera de Eucaliptus	238	[33]
Madera de Álamo	235,0	[14]
Bagazo de caña de azúcar	256,5	[11]
Rastrojos de cultivos	219-250	[14,33]
Carbón mineral	427,0	[11]

Tabla C.2: Temperaturas características de algunos combustibles.

Combustible	Formula	FP(°C)	T _{ai} (°C)	T _{ll,ad} (K)	Fuente
Metano	CH_4	-	637	2226	[9]
Propano	C_3H_8	-104	450	2334	[9]
n-Butano	C_4H_{10}	-68	288	2270	[9]
Iso-Butano	C_4H_{10}	-82,8	-	-	[9]
n-Heptano	C_7H_{16}	-3,9	260	2274	[9]
n-Octano	C_8H_{18}	13	206	2275	[9]
Nafta	$C_{8,26}H_{15,5}$	-43	371	-	[9]
Diesel	$C_{10,8}H_{18,7}$	51,7			[9]
Kerosene	$C_{14}H_{30}$	49	260	-	[9]
Biodiesel	-	130	-	-	[9]
Etanol	C_5H_5OH	12,8	90	2144	[9]

FP: Flash Point / T_{ai}: Temperatura de autoignición

T_{ll,ad}: Temperatura de llama adiabática en condición estequiométrica

C.2. Temperatura de fusión de cenizas

Tabla C.3: Temperatura de fusión de las cenizas ($^{\circ}\text{C}$).

Biomasa	DT	ST	HT	FT	Fuente
Madera de Eucalyptus	1371-1428	>1500	>1500	>1500	[10,33]
Rastrojo de Arroz	990	1180-1222	1266-1330	1363-1403	[33,51]
Rastrojo de Cebada	864-879	994	1080-1098	1172-1204	[10,33]
Rastrojo de Maíz	912-1126	1036	1098-1214	1116-1221	[10,33]
Rastrojo de Soja	879-1261	>1500	1080->1500	1172->1500	[33,51]
Rastrojo de Sorgo	1063	1148	1290	1480	[33]
Rastrojo de Trigo	915-1114	941-1358	1111-1418	1226->1500	[10,33,51]

Temperaturas inicial de deformación (DT), de ablandamiento (ST), hemisférica (HT) y de fluidización (FT)

Anexo D

Equilibrio químico

D.1. Constantes de equilibrio químico

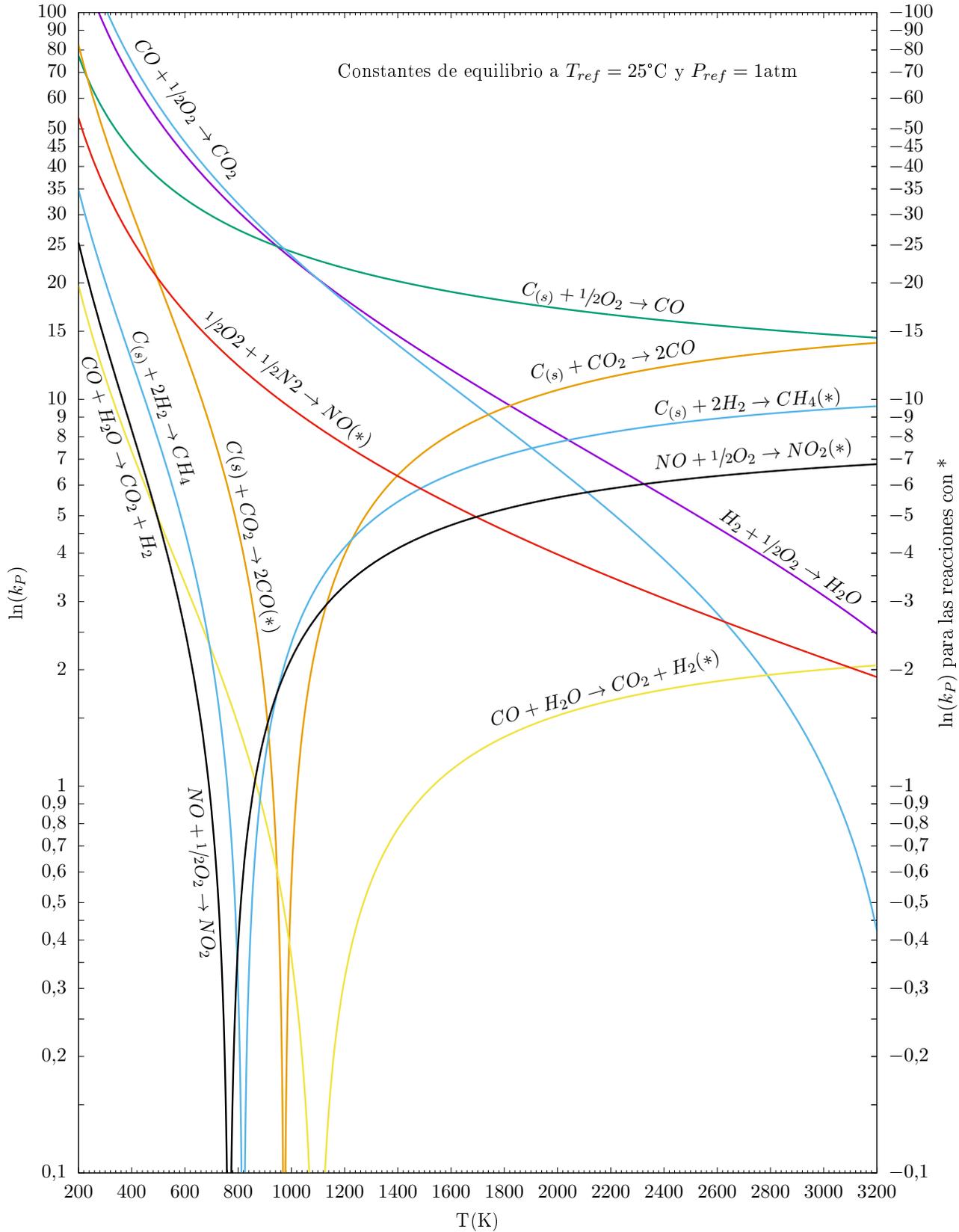


Figura D.1: Constantes de equilibrio químico, k_P , para diferentes reacciones. A $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ y $P_{ref} = 1\text{atm}$