

TEMA 2.- COMBUSTIÓN

- Introducción
- Reacciones de combustión
- Balance másico de la combustión
- Temperatura de rocío
- Balance másico de la combustión de un hidrocarburo
- Balance energético de la combustión
- Balance energético de la combustión de un hidrocarburo
- Bibliografía

Introducción

- La combustión es una reacción de oxidación con liberación de energía. En ella un combustible es oxidado con un comburente.
- Combustibles
 - Según su FASE
 - sólidos: el más común es el carbón (C). Su composición se da en análisis másico elemental.
 - líquidos: Destacan los HC del tipo C_nH_m . Destaca la gasolina (C_8H_{18}) y el gasóleo ($C_{12}H_{26}$). También pueden ser alcoholes (bioetanol, ...) o combustibles sintéticos. Su composición se da en análisis másico elemental.
 - gaseosos: gases manufacturados, naturales, GLP, biogás, gas sintético... Su composición se da en análisis volumétrico por componentes.
 - Según su ORIGEN
 - fósiles: Son los que provienen de restos orgánicos vegetales y animales que han sufrido transformaciones a lo largo del tiempo con elevadas presiones y temperaturas. Ej: Carbón, petróleo y gas natural.
 - no fósiles: Han de ser fabricados en factorías (alcohol, gases manufacturados, ...) o provienen de la biomasa de forma directa (leñas, ...) o tras transformaciones (biogás, biodiesel, bioalcohol...)

Introducción

- Los combustibles no fósiles aumentan cada día más, siendo muchos de ellos de origen renovable
- Biogás:
 - se obtiene de residuos orgánicos por digestión anaerobia
 - Contiene metano y CO₂, principalmente
- Gas natural sintético:
 - A partir de H₂ verde (electrólisis renovable) y CO₂ se puede producir CH₄, intercambiable con gas natural
- Bioetanol:
 - De origen vegetal. Los de última generación proceden de cultivos no alimenticios
- Biodiesel:
 - A partir de aceites de baja calidad
- Gasolina sintética:
 - proceso similar al gas natural sintético, pero empleando la gasificación Fischer-Tropsch para obtener un HC líquido de origen renovable
- Gasificación de combustibles sólidos:
 - se puede aplicar a carbón, pero también a biomasa sólida para facilitar su logística

Introducción

- Comburente
 - Aire
 - composición supuesta: 4,76 moles de aire = 1 mol de O_2 + 3,76 mol de N_2
 - % O_2 = $1 / 4,76 = 21\%$ (en volumen)
 - % N_2 = $3,76 / 4,76 = 79\%$ (en volumen)
 - se supone el N_2 inerte. Realmente se transforma en NO_x a alta P y T. Se debe evitar.
 - Oxígeno
 - puede utilizarse en estado puro
 - se consigue mayor temperatura de combustión
 - aplicación fundamental en soldadura (oxiacetilénica) y en cámaras de combustión especiales (bombas calorimétricas)

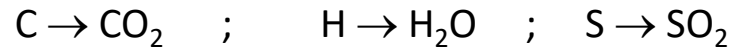
Reacciones de combustión

- Reacción de combustión

combustible + comburente \rightarrow productos

- Tipos

- Completa: los productos se encuentran en su máximo estado de oxidación



- Incompleta: algún producto no se ha oxidado completamente, apareciendo CO, H₂, SO, ...

- Casos particulares:

- Kissel: los productos no oxidados totalmente son CO y H₂

- Ostwald: el único producto no oxidado totalmente es CO

- Estequiométrica: completa en la que se ha empleado la cantidad mínima de comburente para que en los productos no haya O₂

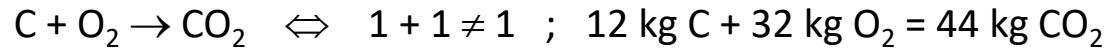
- Hipótesis simplificadoras para reacciones incompletas:

- Ostwald

- No existen en los productos NO_x

Balance másico de la combustión

- Se cumple la conservación de la masa elemento a elemento, no mol a mol



$$\text{C: } 1 = 1 \quad ; \quad \text{O: } 2 = 2$$

- Relación de aire/combustible (AC)

$$\text{AC} = m_{\text{aire}} / m_{\text{comb}}$$

se puede definir la relación molar

- Relación de combustible/aire (CA)

- la inversa de la anterior

- se conoce como dosado $F = m_{\text{comb}} / m_{\text{aire}}$

- rara vez se emplea de forma molar

- Exceso de aire (λ)

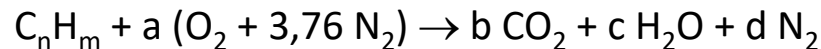
$$\lambda = \text{AC} / \text{AC}_e - 1$$

Balance másico de la combustión

- Relación de aire estequiométrica o teórica: AC_e
 - la mínima necesaria para que se tenga combustión completa
 - depende de cada combustible
- Índices relativos
 - Exceso de aire:
 - $\lambda > 0$: mezcla pobre (se emplea más comburente del teórico)
 - $\lambda = 0$: mezcla estequiométrica (se emplea el comburente teórico)
 - $\lambda < 0$: mezcla rica (se emplea menos comburente del teórico)
 - $\lambda > 0$ no garantiza que la reacción sea completa. Permite reducir la temperatura de combustión
 - Dosado relativo:
 - $F_r > 1$: mezcla rica
 - $F_r = 1$: mezcla teórica
 - $F_r < 1$: mezcla pobre

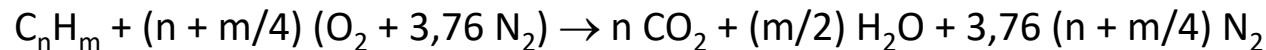
Balance másico de la combustión

- Análisis experimental de los productos
 - Base húmeda: se calculan las fracciones molares de los productos, incluyendo el agua
 - Base seca: se calculan las fracciones molares de los productos como si en ellos no hubiese agua. Salvo que se diga lo contrario, esta es la forma habitualmente empleada.
- *Ejemplo: combustión estequiométrica de un hidrocarburo*



$$C: n = b \quad ; \quad O: 2a = 2b + c$$

$$H: m = 2c \quad ; \quad N: 2 \times 3,76 a = 2d$$



$$\overline{AC}_e = \frac{\left(n + \frac{m}{4}\right) 4,76}{1}$$

$$AC = \overline{AC}_e \frac{\frac{32 + 3,76 \times 28}{4,76}}{12n + m}$$

Temperatura de rocío

- El agua de los productos puede condensar si la temperatura de los mismos es inferior a la de rocío de los humos
- La temperatura de rocío es la de saturación correspondiente a la presión parcial del vapor de agua en la mezcla

$$P_v = y_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{prod}} \quad ; \quad T_r = T_{\text{sat}} (P_v)$$

- *En el ejemplo anterior:*

$$P_v = \frac{\frac{m}{2}}{4,76n + 1,44m} P$$

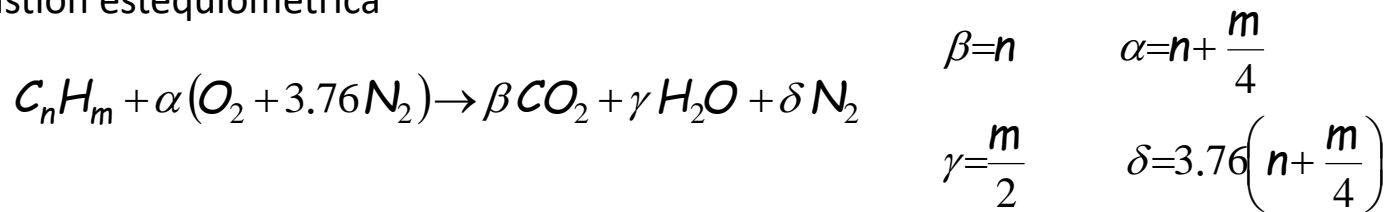
para CH₄, con productos a 1 bar se tiene $P_v = 190,1 \text{ mbar} \Leftrightarrow T_r = 58,95 \text{ °C}$

Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

Planteamiento analítico

- Hay HC de origen renovable. En cualquier caso, la metodología permite entender mejor los procesos de combustión.

- Combustión estequiométrica



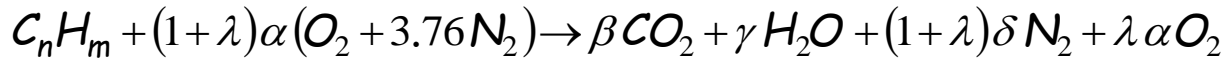
- el análisis en base seca da: $y_{CO_2} = \frac{\beta}{\beta + \delta}$ $y_{N_2} = \frac{\delta}{\beta + \delta}$

- el problema queda definido a partir de la composición del combustible

Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

Planteamiento analítico

- Combustión completa



- el problema presenta 1 grado de libertad (λ)

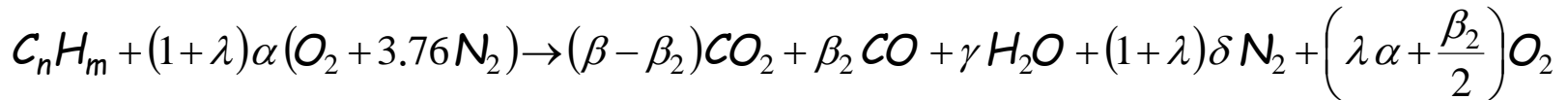
- se requiere un análisis de humos para determinar p.ej. y_{O_2}

$$y_{CO_2} = \frac{\beta}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha}$$

$$y_{N_2} = \frac{(1 + \lambda) \delta}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha}$$

$$y_{O_2} = \frac{\lambda \alpha}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha}$$

- Combustión incompleta (Ostwald)



$$y_{CO_2} = \frac{\beta - \beta_2}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}}$$

$$y_{O_2} = \frac{\lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}}$$

$$y_{N_2} = \frac{(1 + \lambda) \delta}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}}$$

$$y_{CO} = \frac{\beta_2}{\beta + (1 + \lambda) \delta + \lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}}$$

- el problema presenta 2 grados de libertad (λ , β_2)

- se requiere un análisis de humos para determinar p.ej. y_{O_2} , y_{CO_2}

Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

Planteamiento gráfico: triángulo de la combustión

- Eliminando y_{N_2} y β_2 con las ecuaciones de la combustión incompleta

$$y_{CO_2} = \frac{\beta + 2 \alpha \lambda}{\beta + \delta (1 + \lambda)} - y_{O_2} \frac{3 \beta + 2 \delta + 2 \lambda (\delta + \alpha)}{\beta + \delta (1 + \lambda)} \quad [\lambda = cte]$$

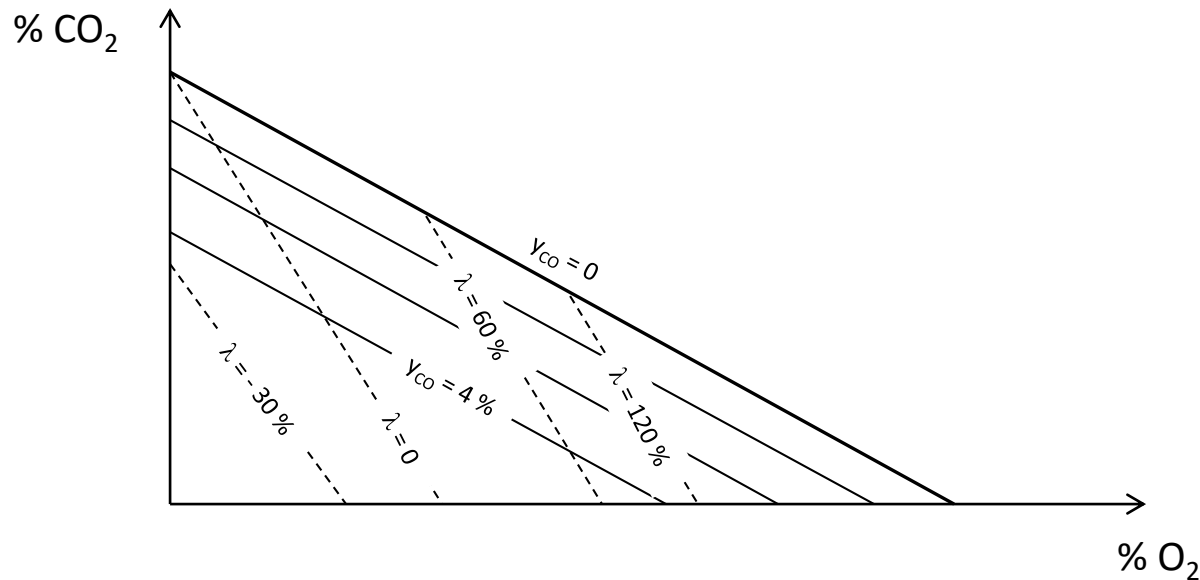
$$y_{CO_2} = \frac{\beta}{\beta + \delta} - y_{CO} \left[1 - \frac{\beta \delta}{2 (\delta + \beta) \alpha} \right] - y_{O_2} \frac{\beta (\delta + \alpha)}{\alpha (\beta + \delta)} \quad [y_{CO} = cte]$$

- la ecuación $[\lambda = cte]$ representa una recta, de pendiente negativa y función de λ , en ejes $y_{CO_2} - y_{O_2}$
- la ecuación $[y_{CO} = cte]$ representa una recta, de pendiente negativa constante, en los mismos ejes
- el corchete que acompaña a y_{CO} en la recta $[y_{CO} = cte]$ siempre es positivo
- en la recta $[y_{CO} = 0]$ se tiene
 - para $y_{CO_2} = 0 \Rightarrow y_{O_2} = 0,21$ (condición de NO reacción)
 - para $y_{O_2} = 0 \Rightarrow y_{CO_2} = \beta / (\beta + \delta)$ (máxima concentración de CO_2)

Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

Planteamiento gráfico: triángulo de la combustión

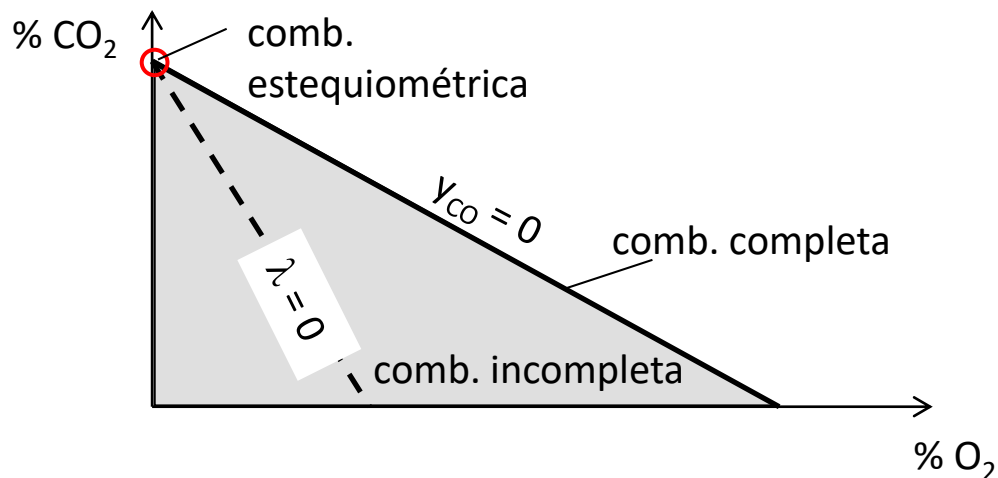
- Con todo lo anterior se construye el triángulo de la combustión
- Determina la concentración de CO y exceso de aire a partir de la concentración de O_2 y CO_2 en los humos
- Es propio de cada combustible
- Cualquier estado de combustión debe estar dentro del triángulo



Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

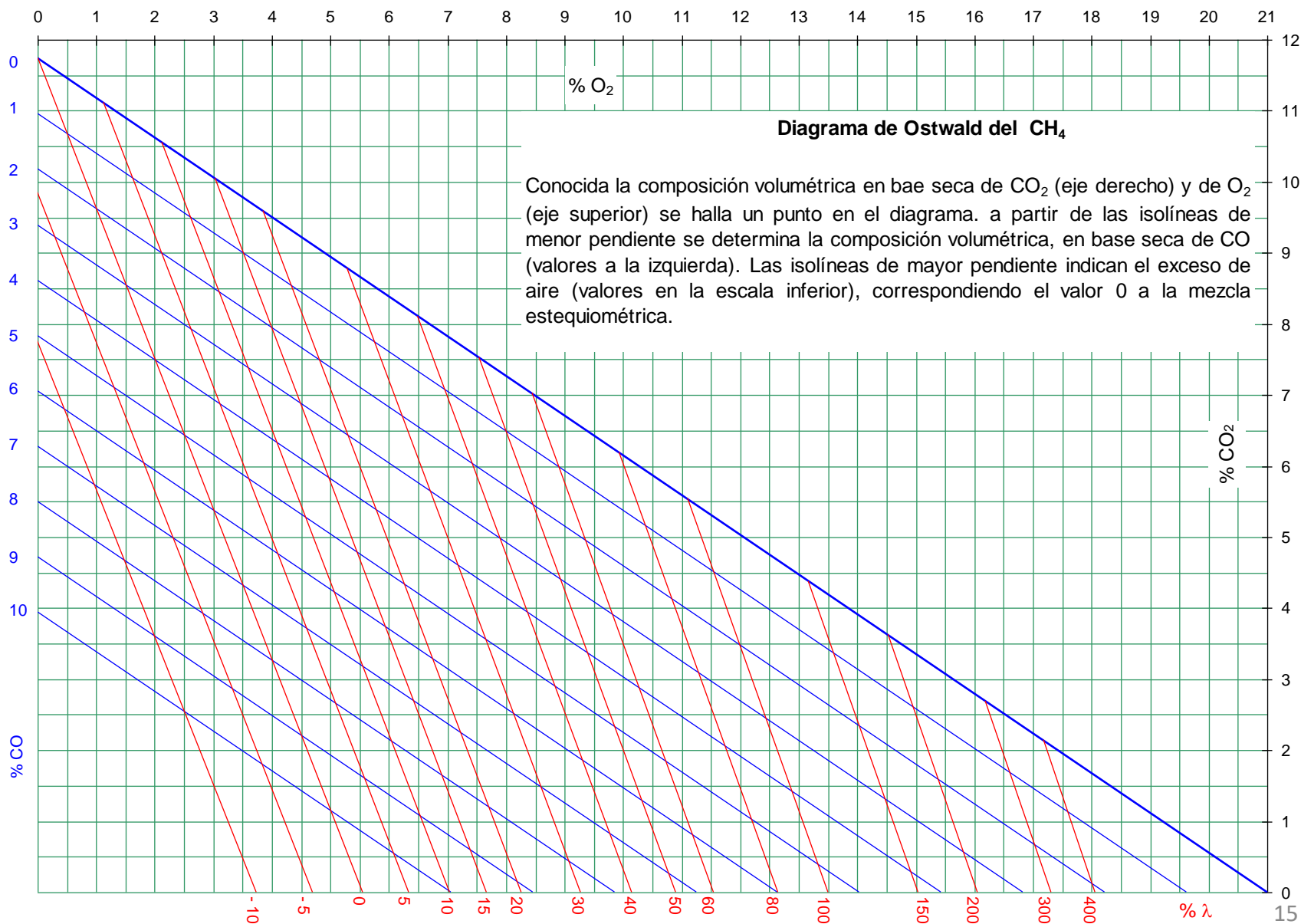
Planteamiento gráfico: triángulo de la combustión

- **Combustión estequiométrica:** es completa y $\lambda = 0$. No posee ningún grado de libertad y se representa como un punto.
- **Combustión completa:** $y_{CO} = 0$. Tiene 1 grado de libertad y se representa como una recta.
- **Combustión incompleta:** Tiene 2 grados de libertad, por lo que corresponde a un área (es el área bajo la hipotenusa $y_{CO} = 0$).
- $\lambda = 0$ no siempre representa una combustión estequiométrica. Sólo lo será si además $y_{CO} = 0$. En caso contrario puede ser $y_{CO} > 0$ con $\lambda = 0$, teniéndose una combustión incompleta en la que aparece O_2 en los productos no porque se haya puesto exceso, sino porque no todo se ha combinado para producir CO_2 : $\left(\lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2}\right) O_2$



Balance másico de la combustión de un hidrocarburo

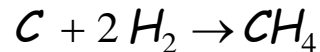
Planteamiento gráfico: triángulo de la combustión



Balance energético de la combustión

Entalpía de formación y energía interna

- Productos y reactivos son especies químicas diferentes
- Se precisa un origen común de entalpías: la entalpía de formación
- Entalpía de formación: calor absorbido en la formación de 1 kmol de compuesto en unas condiciones dadas a partir de sus componentes en su estado fundamental. Habitualmente se toman como condiciones estándar o de referencia 25°C y 1 bar.
- La entalpía de formación estándar de un elemento en su estado fundamental es nula.
- *Ejemplo:* se forma 1 kmol/s de CH₄ . Los productos y los reactivos están en condiciones estándar



$$\dot{Q} = 1 \bar{h}_{fCH_4}^o - 1 \bar{h}_f^o - 2 \bar{h}_{fH_2}^o \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\dot{Q}}{1} = \bar{q} = \bar{h}_{fCH_4}^o$$

- Entalpía “absoluta” en unas condiciones (P, T) dadas:

$$\bar{h}(P, T) = \bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}_{(P^o, T^o) \rightarrow (P, T)} = \bar{h}_f^o + \bar{h}(P, T) - \bar{h}(P^o, T^o)$$

Balance energético de la combustión

Entalpía de formación y energía interna

- Si se trata de un gas ideal:
$$\Delta \bar{h} = \int_{T^o}^T \bar{C}_p(T) dT$$
- Si se trata de un gas perfecto:
$$\Delta \bar{h} = \bar{C}_p (T - T^o)$$
- La entalpía de formación es un dato experimental, disponible en tablas
- Energía interna:

$$\bar{u}(P, T) = \bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}_{(P^o, T^o) \rightarrow (P, T)} - p \bar{v} \stackrel{\text{gas ideal}}{=} \bar{h}_f^o + \Delta \bar{h}_{(P^o, T^o) \rightarrow (P, T)} - \bar{R} T$$

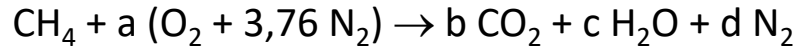
Entalpía de combustión y poder calorífico

- Calor absorbido en la combustión completa de 1 kmol de combustible. Los productos y los reactivos permanecen en las mismas condiciones, normalmente las estándar.
- Es calculable a partir de la composición del combustible y de entalpías de formación

Balance energético de la combustión

Ejemplo

- Hallar la entalpía de combustión estándar del CH₄



$$a = 2 \quad ; \quad b = 1 \quad ; \quad c = 2 \quad ; \quad d = 7,52$$

La potencia calorífica (kW) absorbida en la combustión de un cierto gasto molar de CH₄ en una cámara de combustión en régimen permanente viene dada por PP:

$$\dot{Q} = \dot{n}_c \left\{ \sum_p n_p \bar{h}_p - \sum_r n_r \bar{h}_r \right\} = \dot{n}_c \left\{ \bar{h}_{f\text{CO}_2(g)}^o + 2 \bar{h}_{f\text{H}_2\text{O}(g-l)}^o - \bar{h}_{f\text{CH}_4(g)}^o \right\}$$

$$\bar{h}_{comb}^o = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_c} = \sum_p n_p \bar{h}_p - \sum_r n_r \bar{h}_r$$

- Las entalpías de formación dependen de la fase del compuesto
- Se designa con n_i a los moles de cada especie por 1 mol de combustible
- Los valores de la entalpía de combustión lógicamente son negativos, al ser las combustiones reacciones exotérmicas

Balance energético de la combustión

Poder calorífico

- Poder calorífico: el valor absoluto de la entalpía de combustión. Normalmente se da en base másica
- Poder calorífico superior: aquel calculado considerando que el agua de los productos está en fase líquida
- Poder calorífico inferior: considera el agua de los productos en fase vapor
- En gases se expresa el PCS y PCI en MJ/Nm³, donde N (normal) se refiere a 101,325 kPa y 0°C. Así:

$$PC \left\{ \begin{matrix} I \\ S \end{matrix} \right\} [MJ / kg] \underbrace{\frac{M 101,325}{8,314 \times 273,15}}_{0,0446 M} = PC \left\{ \begin{matrix} I \\ S \end{matrix} \right\} [MJ / Nm^3]$$

Balance energético de la combustión

Temperatura de combustión adiabática

- Es a la que salen los productos de una cámara de combustión adiabática. La reacción se considera completa. Al no considerar reacciones de disociación (endotérmicas) los valores son demasiado altos. Sirve como límite superior.

$$\sum_p n_p \bar{h}_p = \sum_r n_r \bar{h}_r$$

- Asumiendo gases perfectos y reactivos en condiciones estándar:

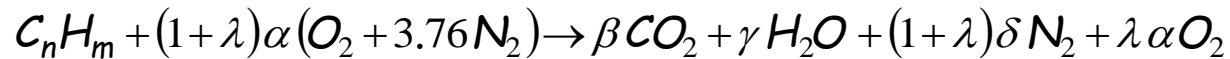
$$\bar{h}_{comb}^o + (T_{ca} - T_o) \sum_p n_p \bar{C}_p^p = 0$$

$$T_{ca} = T_o - \frac{\bar{h}_{comb}^o}{\sum_p n_p \bar{C}_p^p} = T_o - \frac{\bar{h}_{comb}^o}{n_{CO_2} \bar{C}_p^{CO_2} + n_{H_2O} \bar{C}_p^{H_2O} + n_{O_2} \bar{C}_p^{O_2} + n_{N_2} \bar{C}_p^{N_2}}$$

- La máxima temperatura se tiene con combustión estequiométrica con oxígeno
- El exceso de oxígeno y el empleo de aire reducen la temperatura
- Es importante limitar la temperatura según las prestaciones de los materiales

Balance energético de la combustión de un hidrocarburo

- Reacción completa



- productos y reactivos en condiciones estándar

$$\sum n_p \bar{h}_p^0 - \sum n_r \bar{h}_r^0 = \beta \bar{h}_f^0 CO_2 + \gamma \bar{h}_f^0 H_2O - \bar{h}_f^0 C_nH_m = \bar{h}_{comb}^0$$

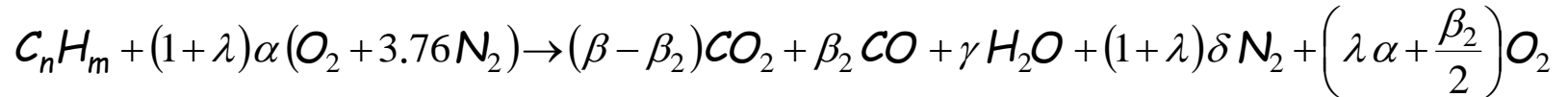
- productos y reactivos en condiciones no estándar (gas perfecto o sustancia incompresible)

$$\begin{aligned} \sum n_p \bar{h}_p - \sum n_r \bar{h}_r = & \bar{h}_{comb}^0 + \left[\beta \bar{C}_{pCO_2} + \gamma \bar{C}_{pH_2O} + (1+\lambda)\delta \bar{C}_{pN_2} + \lambda\alpha \bar{C}_{pO_2} \right] (\tau_p - \tau_0) - \\ & - \left[\bar{C}_{pC_nH_m} + (1+\lambda)\alpha \bar{C}_{pO_2} + (1+\lambda)\alpha 3.76 \bar{C}_{pN_2} \right] (\tau_r - \tau_0) \end{aligned}$$

- la entalpía de combustión es aplicable aunque haya exceso de aire

Balance energético de la combustión de un hidrocarburo

- Reacción incompleta (Ostwald)



- productos y reactivos en condiciones estándar

$$\sum n_p \bar{h}_p^0 - \sum n_r \bar{h}_r^0 = (\beta - \beta_2) \bar{h}_{fCO_2}^0 + \gamma \bar{h}_{fH_2O}^0 + \beta_2 \bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fC_nH_m}^0 = \bar{h}_{comb}^0 + \beta_2 \underbrace{(\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0)}_{283 \text{ MJ/kmol}}$$

- aparece un nuevo término que depende del CO
- productos y reactivos en condiciones no estándar (gas perfecto o sustancia incompresible)

$$\begin{aligned} \sum n_p \bar{h}_p - \sum n_r \bar{h}_r &= \bar{h}_{comb}^0 + \beta_2 (\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0) + [(\beta - \beta_2) \bar{C}_{pCO_2} + \\ &+ \beta_2 \bar{C}_{pCO} + \gamma \bar{C}_{pH_2O} + (1 + \lambda) \delta \bar{C}_{pN_2} + \left(\lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2} \right) \bar{C}_{pO_2}] [T_p - T_o] - \\ &- [\bar{C}_{pC_nH_m} + (1 + \lambda) \alpha \bar{C}_{pO_2} + (1 + \lambda) \alpha 3.76 \bar{C}_{pN_2}] [T_r - T_o] \end{aligned}$$

Balance energético de la combustión de un hidrocarburo

- Aplicación a un sistema abierto
 - se consideran los términos positivos

$$-\dot{Q}_{sal} - \dot{W} + \frac{\dot{m}_{comb}}{M_{comb}} \sum n_r \bar{h}_r - \frac{\dot{m}_{comb}}{M_{comb}} \sum n_p \bar{h}_p = 0$$

$$\dot{m}_{comb} \left(PCI - \frac{\beta_2 (\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0)}{M_{comb}} \right) = \dot{W} + \dot{Q}_{sal} + \Delta \dot{H}$$

$$\begin{aligned} \Delta \dot{H} = & \frac{\dot{m}_{comb}}{M_{comb}} \left[(\beta - \beta_2) \bar{C}_{pCO_2} + \beta_2 \bar{C}_{pCO} + \gamma \bar{C}_{pH_2O} + (1 + \lambda) \delta \bar{C}_{pN_2} + \left(\lambda \alpha + \frac{\beta_2}{2} \right) \bar{C}_{pO_2} \right] [T_p - T_0] - \\ & - \frac{\dot{m}_{comb}}{M_{comb}} \left[\bar{C}_{pC_nH_m} + (1 + \lambda) \alpha \bar{C}_{pO_2} + (1 + \lambda) \alpha 3.76 \bar{C}_{pN_2} \right] [T_r - T_0] \end{aligned}$$

- se puede plantear el balance térmico

$$\dot{m}_{comb} PCI = \dot{W} + \dot{Q}_{sal} + \Delta \dot{H} + \dot{m}_{comb} \frac{\beta_2 (\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0)}{M_{comb}}$$

Balance energético de la combustión de un hidrocarburo

- la potencia calorífica del combustible se reparte en:
 - potencia mecánica entregada al exterior
 - calor disipado al exterior
 - pérdidas en el escape (salvo utilización posterior en cogeneración)
 - pérdidas por combustión incompleta
- Ejemplos:
 - Motor o turbina de gas: trabajo entregado al cigüeñal o al rotor ; el calor disipado se debe al sistema de refrigeración y fugas de aislamiento

$$\eta = \frac{\dot{W}}{\dot{m}_f PCI} = 1 - \frac{\dot{Q}_{sal} + \Delta\dot{H} + \dot{m}_f \beta_2 \frac{(\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0)}{M_f}}{\dot{m}_f PCI}$$

- Caldera: no hay trabajo ; calor disipado es el efecto útil

$$\eta = \frac{\dot{Q}_{sal}}{\dot{m}_f PCI} = 1 - \frac{\Delta\dot{H} + \dot{m}_f \beta_2 \frac{(\bar{h}_{fCO}^0 - \bar{h}_{fCO_2}^0)}{M_f}}{\dot{m}_f PCI}$$

en este caso el rendimiento se puede determinar mediante el análisis de humos

Bibliografía

- Arco Vicente, TERMOTECNIA, Ediciones Ariel, Barcelona, 1969
- Çengel, Boles, TERMODINÁMICA, Mc Graw-Hill, México, 2006