

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 8: Reacciones Químicas

CICLO ESCOLAR: 22-1

DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel

Procesos de combustión teórica y real

La combustión es una reacción química durante la cual se oxida un combustible y se libera una gran cantidad de energía.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

- calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- producción de electricidad (centrales térmicas),
- propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- proceso de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción),
- eliminación de residuos (incineración de basura),
- producción de frío (frigoríficos de absorción),
- control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96% en 1975, 90% en 1985 y 40% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de energía se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural. Cada vez va siendo más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

Procesos de combustión teórica y real

La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque genera mucha entropía y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- es un proceso multidisciplinario (termoquímico-fluidodinámico) fuertemente acoplado,
- los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- la fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- Los enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

Procesos de combustión teórica y real

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un vasto soporte de ciencias básicas:

- la Termodinámica, que determina si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- la Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc;
- la Transmisión de calor y de masa, que determina cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, establece los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

Este amplio soporte necesario para el análisis científico de la combustión es la causa de que en muchos casos se renuncie a él y se limite el estudio a una descripción fenomenológica de las características de la combustión (tipos de combustibles, preparación de la mezcla, tipos de llamas, tipos de quemadores, dispersión de contaminantes) y de algunos sistemas prácticos (cámaras de combustión continua, cámaras de combustión intermitente, etc).

Procesos de combustión teórica y real

Las reacciones típicas de combustión suelen tener lugar entre los combustibles fósiles (materia orgánica descompuesta durante eras geológicas) y el oxígeno del aire.

Los **combustibles comerciales** se pueden clasificar en:

Naturales o primarios:

- Sólidos: Carbón, madera y otros tipos de biomasa, aunque pueden incluirse muchos metales (son demasiado caros y sólo se usan para destello térmico o luminoso). A veces se incluye entre los combustibles sólidos en sentido amplio el uranio, aunque el proceso que con él se realiza no es de combustión sino de desintegración radiactiva.
- Líquidos: Petróleo y sus derivados (gasolina, gasóleo y fuelóleo).
- Gaseosos: Gas natural y gases licuados del petróleo (GLP) .

Artificiales o secundarios:

- Sólidos: Coque (destilado de la hulla), carbón vegetal (destilado de madera a unos 250°C; madera + calor → carbón vegetal + licores piroleñosos+gas+alquitrán), aglomerado de hulla (ladrillos de aglomerado de menudos de hulla con brea), biomasa residual (basura y desagües humanos, estiércol, paja, etc.).

Procesos de combustión teórica y real

Artificiales o secundarios:

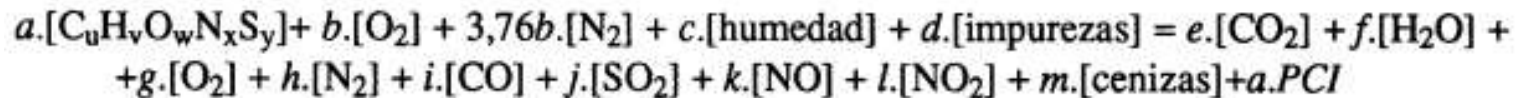
- Líquidos: Alcoholes (destilados de la biomasa), aceites de nafta y benzol (destilados del petróleo).
- Gaseosos: Destilados de la madera (gas pobre, compuesto de CO y H₂ y obtenido quemando madera a 900 °C con 1/3 del aire teórico), destilados de la hulla (gas de aire, conteniendo principalmente CO, y gas de agua o gas ciudad antiguo, conteniendo principalmente H₂ y CO), destilados de las naftas del petróleo (gas ciudad moderno, conteniendo principalmente H₂ y CH₄). En el futuro se podría genera hidrógeno por descomposición térmica del vapor de agua a $T > 2500$ K, aunque no vale la energía solar (400 K) ni siquiera la de fisión nuclear (1500 K). Los aparatos para producir gas combustible artificial se llaman gasógenos.

Las propiedades más relevantes de los combustibles son: la composición (y contenido de impurezas), la entalpía estándar de reacción (también llamada poder calorífico, en valor absoluto); la densidad, viscosidad y coeficiente de dilatación (para el almacenamiento y transporte); la entalpía de vaporización (conviene que sea baja); la presión de vapor (conviene que sea alta para que no haya que gasificar artificialmente); los límites de ignición (por chispa), autoinflamación y extinción, la toxicidad y la compatibilidad con otros materiales (tubos, juntas, válvulas, bombas, etc.).

Procesos de combustión teórica y real

El **comburente (u oxidante)** principal es el oxígeno del aire, aunque en algunas aplicaciones especiales se usa aire enriquecido en oxígeno e incluso oxígeno puro. El aire puede suponerse que tiene una composición molar de $0.21 \text{ O}_2 + 0.79 \text{ N}_2$, es decir, 3.76 moles de N_2 por cada mol de O_2 , o bien 3.3 kilos de N_2 por cada kilo de O_2 ($1 \text{ kmol O}_2 + 3.76 \text{ kmol N}_2 = 4.76 \text{ kmol aire}$)

La reacción de combustión puede ponerse de una forma general, que sirve a la vez de balance másico y energético, como:



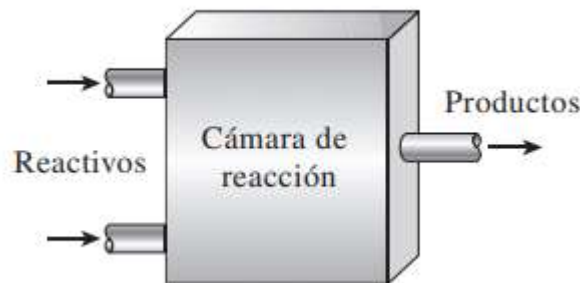
Donde:

- $[C_uH_vO_wN_xS_y]$ se refiere a un mol de materia combustible (un compuesto o una mezcla de compuestos)
- Las constantes a, b, \dots, m , dependen de las condiciones iniciales y finales, y como la relación es indiferente frente a una constante multiplicativa, suele tomarse $a = 1$ (por mol de combustible), o bien $e + f + g + h + i + j + k + 1 = 1$ (por mol de productos gaseosos).
- Aunque en los combustibles líquidos y gaseosos la humedad y cenizas son despreciables, el carbón normal suele tener 4% en peso de humedad y hasta un 10% de cenizas.

Procesos de combustión teórica y real

Se denomina combustión teórica a la que sólo diera como productos CO_2 y H_2O (y SO_2 si hay azufre); es decir, en los productos no aparecerían restos inquemados, ni disociados, ni oxidante sobrante. También se le llama a veces combustión estequiométrica aunque conviene no olvidar que una reacción estequiométrica es aquella que muestra en que proporciones relativas cambia la composición, y tan estequiométrica es $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ como $\text{C} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}$. Se llama combustión completa la que sólo daría como productos CO_2 y H_2O y el oxidante y materia inerte sobrantes.

Durante un proceso de combustión los componentes que existen antes de la reacción reciben el nombre de reactivos, y los componentes que existen después de la reacción se denominan productos:



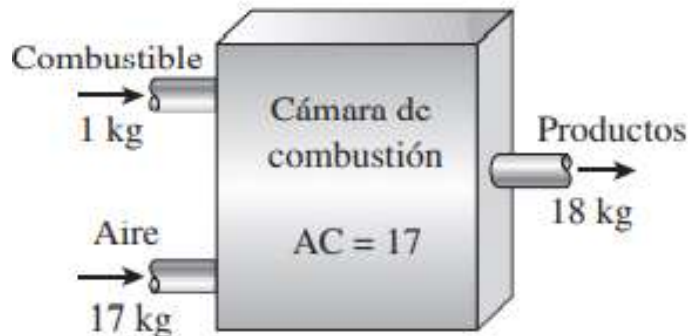
Debe mencionarse que poner un combustible en estrecho contacto con el oxígeno no es suficiente para iniciar la combustión. El combustible debe llevarse arriba de su temperatura de ignición para iniciar la combustión. Las temperaturas de ignición mínimas aproximadas de varias sustancias del aire atmosférico son 260 °C para la gasolina, 400 °C para el carbón, 580 °C para el hidrógeno, 610 °C para el monóxido de carbono y 630 °C para el metano.

Procesos de combustión teórica y real

Las variables que influyen en el proceso de combustión son:

- la composición (relación combustible / comburente y relación gas inerte / comburente),
- la temperatura,
- la presión,
- el campo de velocidades,
- la presencia de catalizadores (sustancias que aunque no parecen reaccionar, porque no se consumen, controlan el progreso de la reacción).

Una cantidad utilizada frecuentemente en el análisis de procesos de combustión para cuantificar las cantidades de combustible y aire es la relación aire-combustible, **AC**. Suele expresarse en una base de masa y se define como la relación entre la masa del aire y la masa de combustible en un proceso de combustión:



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

La relación aire-combustible (AC) representa la cantidad de aire utilizada por unidad de masa de combustible durante un proceso de combustión.

Procesos de combustión teórica y real

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

La masa m de una sustancia se relaciona con el número de moles N por medio de la relación $m = NM$, donde M es la masa molar.

La relación aire-combustible puede expresarse también en una base molar como la proporción entre el número de moles de aire y el número de moles del combustible. El recíproco de la relación aire-combustible se conoce como relación combustible-aire.

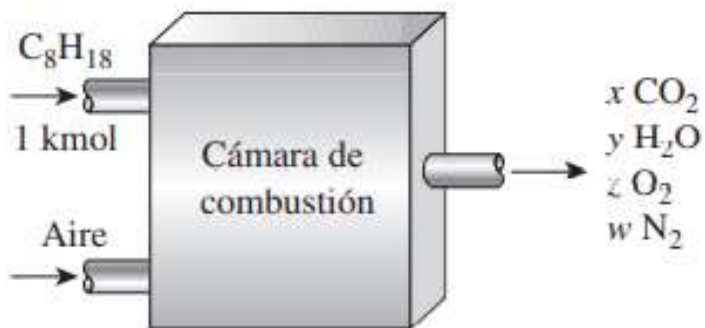
<https://youtu.be/LMKu6gZ8nAk> hasta 6:24

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

Un kmol de octano (C_8H_{18}) se quema con aire que contiene 20 kmol de O_2 , como se muestra en la figura. Suponga que los productos contienen sólo CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible para este proceso de combustión.

La masa molar del aire es $M_{\text{aire}} = 28.97 \text{ kg/kmol} \approx 29.0 \text{ kg/kmol}$



Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

Un kmol de octano (C_8H_{18}) se quema con aire que contiene 20 kmol de O_2 , como se muestra en la figura. Suponga que los productos contienen sólo CO_2 , H_2O , O_2 y N_2 , determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible para este proceso de combustión.

La masa molar del aire es $M_{\text{aire}} = 28.97 \text{ kg/kmol} \approx 29.0 \text{ kg/kmol}$

SOLUCIÓN:

Están dadas las cantidades de combustible y la cantidad de oxígeno en el aire. Se deben determinar la cantidad de los productos y la AC.

La ecuación química para este proceso de combustión puede escribirse como:



donde los términos en el paréntesis representan la composición de aire seco que contiene 1 kmol de O_2 y x , y , z y w representan los números de moles desconocidos de los gases en los productos. Estas incógnitas se determinan con la aplicación del balance de masa a cada uno de los elementos, es decir, la masa o el número total de moles de cada elemento en los reactivos debe ser igual a la o el de los productos.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

SOLUCIÓN:

$A_{\text{TEO}} = 20$ kmol, representa el número de moles de oxígeno, no el número de moles de aire.



Aplicando el principio de conservación de la masa:

$$\begin{array}{lll} \text{C:} & 8 = x & \rightarrow x = 8 \\ \text{H:} & 18 = 2y & \rightarrow y = 9 \\ \text{O:} & 2(20) = 2(x) + y + 2z & \rightarrow 40 = 16 + 9 + 2z; z = 7.5 \\ \text{N:} & 20 (3.76) = w & \rightarrow w = 75.2 \end{array}$$

Por lo tanto la reacción balanceada con los coeficientes estequiométricos es:



El número de moles de aire se obtiene sumando $(20 \times 3.76) = 75.2$ moles de nitrógeno a los 20 moles de oxígeno, lo que da un total de 95.2 moles de aire.

Procesos de combustión teórica y real

Ejemplo: Balance de ecuación de combustión.

SOLUCIÓN:

La relación aire-combustible (AC) se determina tomando la proporción entre la masa de aire y la masa de combustible:

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{combustible}} = \frac{(NM)_{aire}}{(NM)_C + (NM)_{H_2}}$$

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{combustible}} = \frac{(20 \times 4.76 \text{ kmol}) \left(29 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}{(8 \text{ kmol}) \left(12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) + (9 \text{ kmol}) \left(2 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)}$$

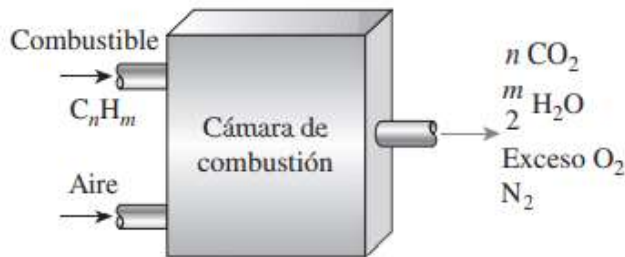
$$AC = 24.22 \frac{\text{kg}_{aire}}{\text{kg}_{combustible}}$$

Es decir, se emplean 24.2 kg de aire para quemar cada kilogramo de combustible durante este proceso de combustión.

Procesos de combustión teórica y real

Muchas veces es muy útil estudiar la combustión de un combustible con la suposición de que la combustión es completa.

Un proceso de combustión está completo si todo el carbono en el combustible se transforma en CO_2 , todo el hidrógeno se transforma en H_2O y todo el azufre (si lo hay) se transforma en SO_2 . Esto es, todos los componentes combustibles de un combustible se queman totalmente durante un proceso de combustión completa. Por el contrario, un proceso de combustión es incompleto si los productos de combustión contienen algo de combustible o componentes no quemados, como C, H_2 , CO, o bien, OH.



Un proceso de combustión es completo si todos los componentes inflamables del combustible se queman por completo.

El oxígeno insuficiente es una razón obvia para la combustión incompleta, pero no la única. La combustión incompleta sucede incluso cuando en la cámara de combustión hay más oxígeno del necesario para la combustión completa. Esto puede atribuirse al mezclado insuficiente en la cámara de combustión durante el limitado tiempo en que el oxígeno y el combustible quedan en contacto. Otra causa de combustión incompleta es la disociación, la cual se vuelve importante a elevadas temperaturas.

Procesos de combustión teórica y real

La cantidad mínima de aire necesaria para la combustión completa de un combustible recibe el nombre de **aire estequiométrico o teórico**.

De manera que cuando un combustible se quema por completo con aire teórico, no estará presente el oxígeno sin combinar el producto de los gases. El aire teórico también se conoce como cantidad de aire químicamente correcta o aire 100 por ciento teórico.

Un proceso de combustión con cantidad de aire menor está condenado a ser incompleto. El proceso de combustión ideal durante el cual un combustible se quema por completo con aire teórico se conoce como combustión estequiométrica o teórica de ese combustible. Por ejemplo, la combustión teórica del metano es:



Note que los productos de la combustión teórica no contienen metano sin quemar ni C, H₂, CO, OH u O₂ libre.

En los procesos de combustión reales es una práctica común emplear más aire que la cantidad estequiométrica, con el fin de aumentar las oportunidades de combustión completa o para controlar la temperatura de la cámara de combustión. La cantidad de aire en exceso de la cantidad estequiométrica se llama exceso de aire. La cantidad de exceso de aire suele expresarse en términos del aire estequiométrico como exceso de aire porcentual o aire teórico porcentual. Cantidades de aire menores que la cantidad estequiométrica reciben el nombre de deficiencia de aire, y se expresan a menudo como deficiencia de aire porcentual.

UNITEC^{MR}

Universidad Tecnológica de México

piensa **actúa** avanza