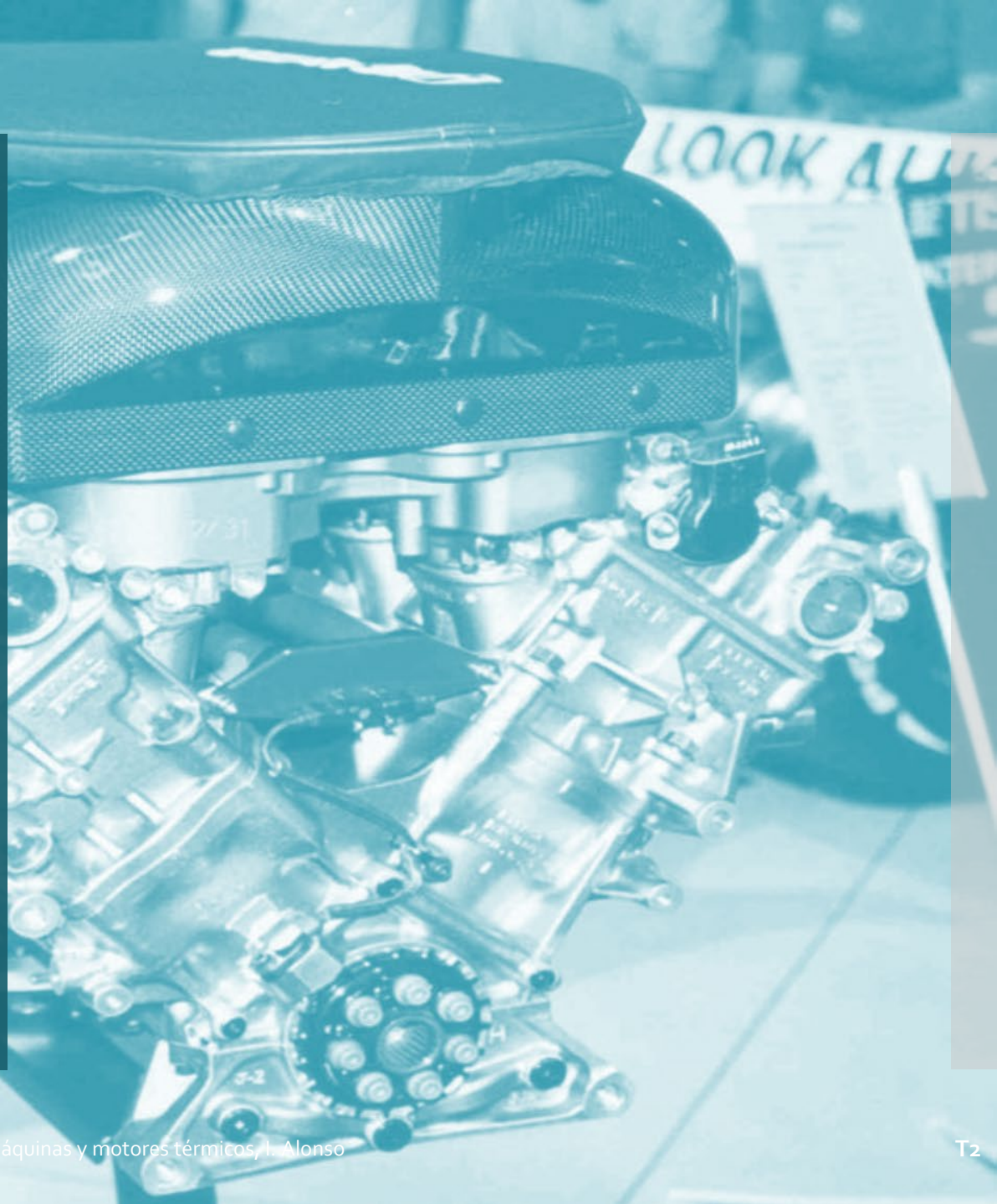


MÁQUINAS Y MOTORES TÉRMICOS

**BT-1. Motores de combustión
interna alternativo**

Tema 2: Aire, combustible,
termoquímica de la combustión
y ciclos de motores

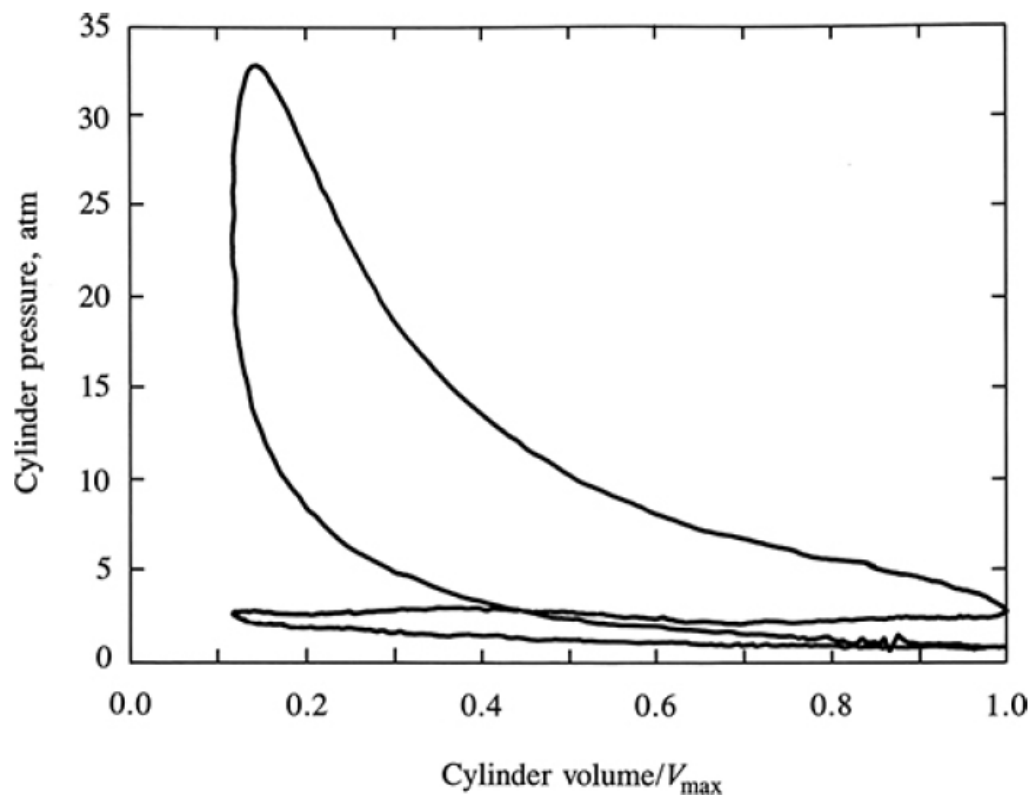


- Introducción
- Aire atmosférico
- Combustibles
- Breve repaso de termoquímica de combustión
- Propiedades del fluido de trabajo
- Modelos de ciclos
- Composición y tratamiento de los gases de escape

Introducción

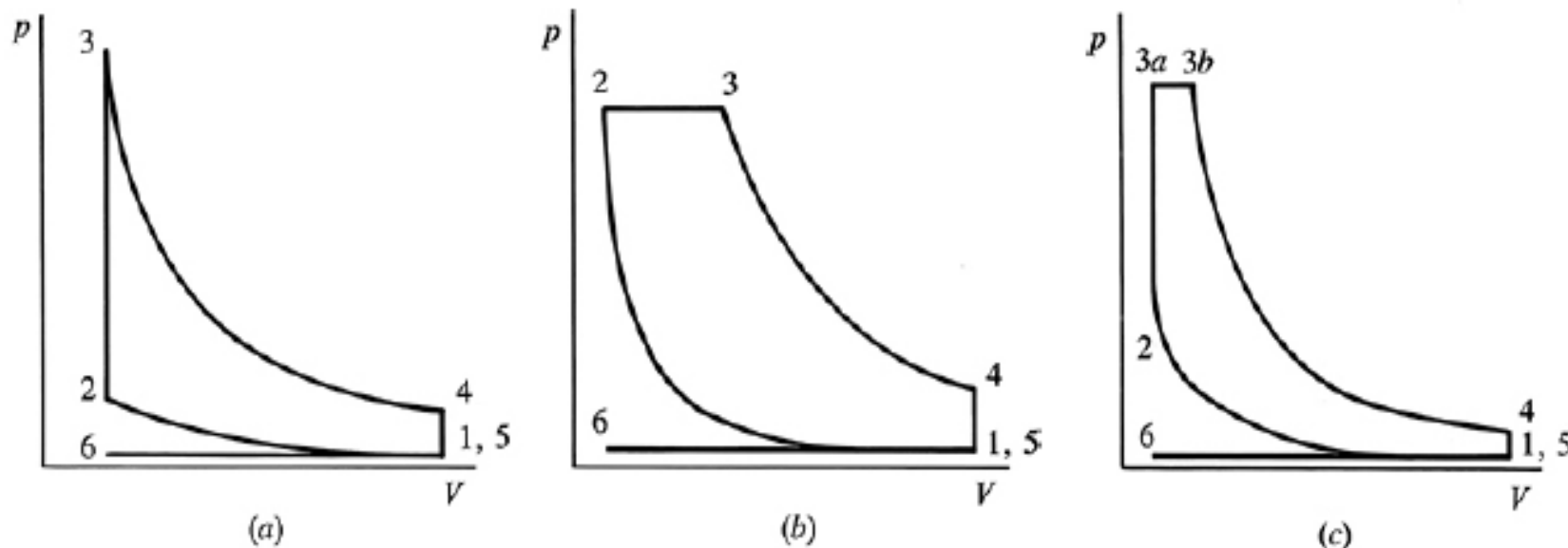
Introducción

El ciclo de funcionamiento de un motor de combustión interna se puede descomponer en una secuencia de procesos separados en el diagrama de indicador: *admisión, compresión, combustión, expansión y escape*.



Introducción

Con modelos termodinámicos para cada uno de estos procesos se puede construir un *modelo de un ciclo completo del motor* que permita *simular el comportamiento de un motor real*.



a) ciclo a volumen constante. b) ciclo a presión constante. c) ciclo a presión limitada

Introducción

Al estudiar los ciclos termodinámicos en los motores de combustión interna, es necesario considerar las propiedades termodinámicas del fluido de trabajo. Independientemente de la composición, el fluido de trabajo se tratará como *una mezcla ideal de gases ideales*.

La composición del fluido de trabajo cambia a medida que van sucediendo las diferentes fases del ciclo y depende del motor que se pretende simular.

- Por ejemplo, en MEP con inyección monopunto, el fluido de trabajo durante las carreras de admisión y de compresión es una *mezcla de aire y combustible* (con una pequeña proporción de gases quemados).
- Tras la combustión, se tiene una *mezcla de gases producto de la combustión, y que pueden reaccionar entre sí*, por lo que el fluido de trabajo durante los procesos de expansión y escape tendrá una composición diferente a la que tenía durante el proceso de admisión.

Modelo de gas ideal

$$pV = n\tilde{R}T = \frac{m}{M}MRT = mRT$$

$$pv = RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{pM}{\tilde{R}T}$$

$$\tilde{R} = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

M es la masa molar del gas

$v = V/m$ es el volumen específico del gas m^3/Kg

R es la **constante del gas** ($R = \tilde{R}/M$ en $\text{J/kg}\cdot\text{K}$ si M está dada en kg/mol)

Por ejemplo, la masa molar del vapor de agua (H_2O) es

$$M_v = M_O + 2M_H = 15.999 + 2 \cdot 1.008 = 18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1.8015 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Por lo que la constante del gas para vapor de agua es:

$$R_v = 461.50 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Modelo de gas ideal

$$c_v(T) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \rightarrow u - u_0 = \int_{T_0}^T c_v(T) dT \quad \text{j/Kg}$$

$$h = u + pv = u + RT$$

$$c_p(T) = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \rightarrow h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad \text{j/Kg}$$

$$c_p - c_v = R \quad \text{j/(Kg·K)}$$

$$\gamma = c_p / c_v$$

$$\frac{c_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$s(T, v) - s_0 = \int_{T_0}^T c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) = \Psi(T) + R \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad \text{j/(Kg·K)}$$

$$s(T, p) - s_0 = \int_{T_0}^T c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \Phi(T) - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{j/(Kg·K)}$$

$$s(T, p) = s(T, p_0) - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = s^0(T) - R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad \text{j/(Kg·K)}$$

Se pueden obtener ecuaciones equivalentes para variables de estado en base molar substituyendo u y h por $\tilde{u} = Mu$ y $\tilde{h} = Mh$, R por $\tilde{R} = MR$, c_v y c_p por $\tilde{c}_v = Mc_v$ y $\tilde{c}_p = Mc_p$ respectivamente, s por $\tilde{s} = Ms$ y v por $\tilde{v} = Mv$.

Modelo de gas ideal

Así, el cambio de entropía entre estados (T_1, p_1) y (T_2, p_2) es

$$s(T_2, p_2) - s(T_1, p_1) = \Phi(T_2) - \Phi(T_1) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Si el proceso es *isoentrópico*,

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

El subíndice o se refiere al estado estándar ($T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$ y $v_0 = RT_0/p_0$). Así, h_0 es la entalpía de formación estándar y s_0 es la entropía en el estado estándar.

El superíndice o se refiere a la entropía absoluta a temperatura T y la presión $p_0 = 1 \text{ atm}$

Modelo de mezcla ideal

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

Número total de moles en la mezcla

$$n_i$$

Número de moles de cada gas en la mezcla

$$m_i$$

Masa de cada gas en la mezcla

$$\tilde{x}_i = \frac{n_i}{n} \rightarrow \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i = 1$$

Fracción molar del componente i en la mezcla

$$x_i = \frac{m_i}{m} \rightarrow \sum_{i=1}^k x_i = 1$$

Fracción másica del componente i en la mezcla

$$M = \frac{m}{n} = \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i M_i$$

Masa molar media de la mezcla

Modelo de mezcla ideal

$$P_i = \frac{n_i \tilde{R} T}{V} \rightarrow \begin{cases} P_i = \tilde{x}_i P \\ P = \sum_{i=1}^k P_i \end{cases} \quad (\text{Ley de Dalton})$$

$$V_i = \frac{n_i \tilde{R} T}{P} \rightarrow \begin{cases} V_i = \tilde{x}_i V \\ V = \sum_{i=1}^k V_i \end{cases} \quad (\text{Ley de Amagat})$$

	Energía interna	Entalpía	Entropía
Total de la mezcla	$U = \sum_{i=1}^k U_i = \sum_{i=1}^k n_i \tilde{u}_i = \sum_{i=1}^k m_i u_i$	$H = \sum_{i=1}^k H_i = \sum_{i=1}^k n_i \tilde{h}_i = \sum_{i=1}^k m_i h_i$	$S = \sum_{i=1}^k S_i = \sum_{i=1}^k n_i \tilde{s}_i = \sum_{i=1}^k m_i s_i$
En base molar	$\tilde{u} = \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i \tilde{u}_i$	$\tilde{h} = \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i \tilde{h}_i$	$\tilde{s} = \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i \tilde{s}_i$
En base másica	$u = \sum_{i=1}^k x_i u_i$	$h = \sum_{i=1}^k x_i h_i$	$s = \sum_{i=1}^k x_i s_i$

$$c_v = \sum_{i=1}^j x_i c_{v,i}$$
$$c_p = \sum_{i=1}^j x_i c_{p,i}$$

Aire atmosférico

Aire atmosférico

El proceso de combustión es una reacción exotérmica en la que los reactivos de una mezcla (aire y combustible) reaccionan químicamente.

Normalmente en el motor, el combustible se quema en presencia de *aire atmosférico* (mezcla ideal de *aire seco + vapor de agua*).

Aire seco

El aire seco puede considerarse como una mezcla ideal de gases ideales, siendo las especies químicas componentes y sus concentraciones las de la tabla (la última columna representa la proporción de cada especie relativa a un mol de O₂).

Gas	ppm by volume	Molecular weight	Mole fraction	Molar ratio
O ₂	209,480	31.998	0.2095	1
N ₂	780,840	28.16	0.7905	3.773
Ar	9300	39.948	0.0093	
CO ₂	404	44.009		
Air	1,000,000	28.962	1.0000	4.773

$$\left. \begin{aligned} M_a &= \sum M_i \tilde{x}_i \cong 28,962 \text{ g/mol} \\ R_a &= \tilde{R}/M_a = 8.314/28.962 = 0.286 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} = 286 \text{ J/(Kg}\cdot\text{K)} \end{aligned} \right\} \rightarrow \rho_a = \frac{m}{V} = \frac{p}{\tilde{R}T} = \frac{pM_a}{RT}$$

Para 25°C y 1 atmósfera, $\rho_a = 1.184 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

T, K	h, kJ/kg	u, kJ/kg	Ψ	Φ	p_r	v_r	c_p	c_v	γ
			kJ/(kg · K)	kJ/(kg · K)			kJ/(kg · K)	kJ/(kg · K)	
250	409.9	338.1	4.4505	7.6603	38.81	1849.0	1.003	0.715	1.401
275	435.0	356.0	4.5187	7.7559	54.14	1458.0	1.003	0.716	1.401
300	460.1	374.0	4.5811	7.8432	73.39	1173.0	1.004	0.717	1.400
325	485.2	391.9	4.6385	7.9236	97.13	960.6	1.006	0.718	1.400
350	510.4	409.9	4.6919	7.9982	125.9	797.8	1.007	0.720	1.399
375	535.6	427.9	4.7416	8.0678	160.5	670.8	1.010	0.723	1.397
400	560.8	446.0	4.7884	8.1330	201.4	570.0	1.013	0.725	1.396
425	586.2	464.2	4.8324	8.1945	249.6	488.9	1.016	0.729	1.394
450	611.6	482.5	4.8742	8.2527	305.6	422.7	1.020	0.733	1.392
475	637.2	500.8	4.9139	8.3079	370.4	368.1	1.024	0.737	1.390
500	662.8	519.3	4.9518	8.3606	445.0	322.6	1.028	0.741	1.387
525	688.6	537.9	4.9881	8.4109	530.2	284.3	1.033	0.746	1.385
550	714.5	556.6	5.0229	8.4590	627.1	251.8	1.039	0.752	1.382
575	740.5	575.5	5.0565	8.5053	736.8	224.0	1.044	0.757	1.379
600	766.7	594.5	5.0888	8.5499	860.6	200.1	1.050	0.763	1.376
625	793.0	613.6	5.1201	8.5929	999.5	179.5	1.056	0.768	1.374
650	819.5	632.9	5.1503	8.6344	1155.0	161.5	1.061	0.774	1.371
675	846.1	652.3	5.1796	8.6745	1329.0	145.9	1.067	0.780	1.368
700	872.9	671.9	5.2081	8.7135	1521.0	132.1	1.073	0.786	1.365
725	899.8	691.7	5.2358	8.7512	1735.0	119.9	1.079	0.792	1.362
750	926.8	711.5	5.2628	8.7879	1972.0	109.2	1.085	0.798	1.360
775	954.0	731.6	5.2891	8.8236	2233.0	99.63	1.091	0.804	1.357
800	981.4	751.7	5.3147	8.8584	2520.0	91.12	1.097	0.810	1.354
825	1008.9	772.1	5.3397	8.8922	2836.0	83.52	1.103	0.816	1.352
850	1036.5	792.5	5.3641	8.9252	3181.0	76.71	1.108	0.821	1.350
875	1064.3	813.1	5.3880	8.9574	3559.0	70.58	1.114	0.827	1.347
900	1092.2	833.8	5.4114	8.9889	3971.0	65.07	1.119	0.832	1.345
925	1120.2	854.7	5.4342	9.0196	4419.0	60.08	1.124	0.837	1.343
950	1148.4	875.7	5.4566	9.0496	4907.0	55.58	1.129	0.842	1.341
975	1176.7	896.8	5.4786	9.0790	5436.0	51.49	1.134	0.847	1.339
1000	1205.1	918.1	5.5001	9.1078	6009.0	47.77	1.139	0.852	1.337
1025	1233.7	939.4	5.5212	9.1360	6629.0	44.39	1.144	0.856	1.335
1050	1262.3	960.9	5.5419	9.1636	7299.0	41.30	1.148	0.861	1.333
1075	1291.1	982.5	5.5622	9.1907	8020.0	38.48	1.152	0.865	1.332
1100	1319.9	1004.1	5.5821	9.2172	8797.0	35.90	1.157	0.870	1.330
1125	1348.9	1025.9	5.6017	9.2432	9632.0	33.53	1.161	0.874	1.329
1150	1378.0	1047.8	5.6209	9.2688	10529.0	31.35	1.165	0.878	1.327
1175	1407.1	1069.8	5.6399	9.2939	11490.0	29.36	1.168	0.881	1.326
1200	1436.4	1091.9	5.6585	9.3185	12520.0	27.51	1.172	0.885	1.324

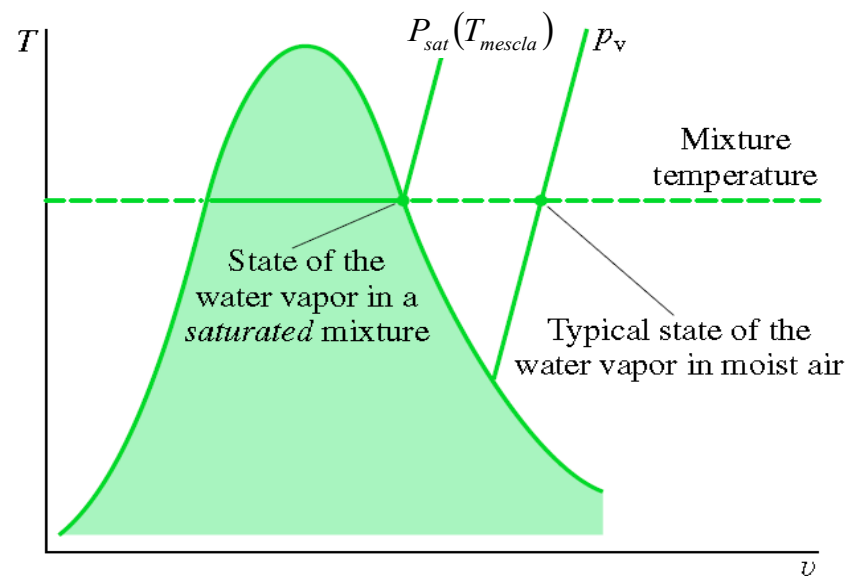
Vapor de agua y consideraciones psicrométricas

El contenido de agua en el aire atmosférico se define mediante la **humedad específica o absoluta**:

$$\omega = \frac{m_v}{m_a} = 0.622 \frac{p_v}{p - p_v}$$

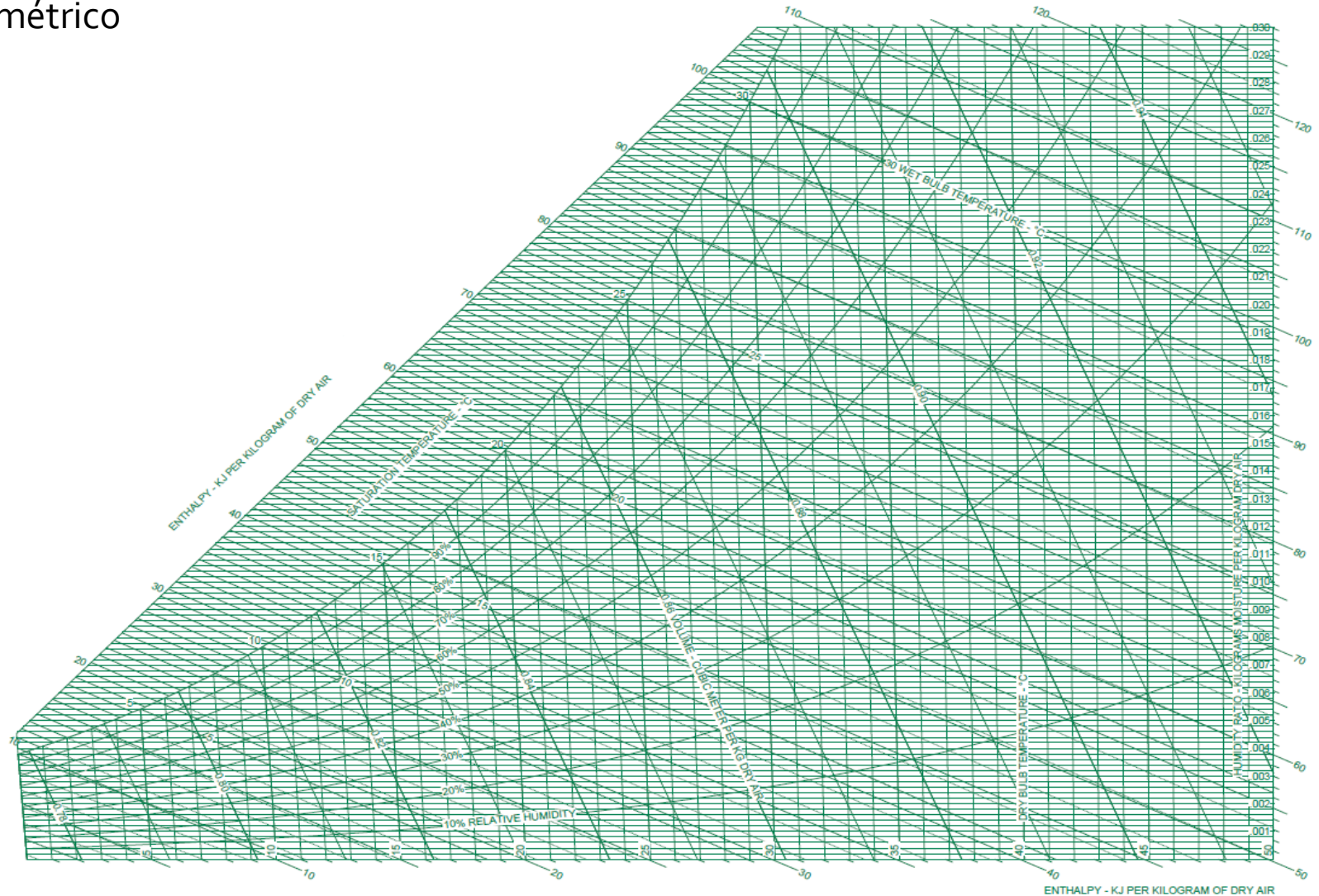
La **humedad relativa** es el cociente de la fracción molar de vapor de agua presente en una muestra de aire atmosférico a P y T de la mezcla entre la fracción molar de vapor de agua a la misma P y T pero en condiciones de saturación:

$$\phi = \frac{\tilde{x}_v}{\tilde{x}_{v,sat}} \Big|_{T,p} = \frac{p_v/p}{p_{v,sat}/p} \Big|_{T,p} = \frac{p_v}{p_{v,sat}} \Big|_{T,p}$$



Vapor de agua y consideraciones psicrométricas

Las propiedades del aire húmedo a 1 atmósfera se determinan mediante el diagrama psicrométrico



Vapor de agua y consideraciones psicrométricas

El contenido de agua en el aire que se utiliza para la combustión puede tener un papel importante en la **eficiencia volumétrica**:

$$\eta_v = \frac{m_a}{m_{ref}} = \frac{m_a}{\rho_A V_D}$$

La presión de la mezcla en la admisión (ignorando gases residuales y EGR)

$$p_i = p_A + p_f + p_v$$

La densidad del aire seco es:

$$\rho_A = \frac{p_A M_a}{\tilde{R} T_i} = \frac{28.962 p_i}{\tilde{R} T_i} \left(\frac{1}{1 + F_i \frac{28.962}{M_f} + 1.607 \omega} \right)$$

Observar que ρ_A es la densidad del aire seco a las mismas condiciones de presión y temperatura que la mezcla (esto es, $\frac{28.962 p_i}{\tilde{R} T_i}$) multiplicado por el factor de corrección:

$$\frac{1}{1 + F_i \frac{28.962}{M_f} + 1.607 \omega}$$

Válido para premezcla aire-combustible (inyección monopunto e inyección indirecta)

En el caso de motores con inyección directa, como los motores diésel, $F_i = 0$.

Vapor de agua y consideraciones psicrométricas

Para la presión p_i y la temperatura T_i se debe tener en cuenta si el motor es de aspiración natural o está sobrealimentado:

- En motores **atmosféricos**, si se toma p_i como presión en la admisión la misma que la atmosférica, η_v mide el rendimiento volumétrico de todo el sistema de admisión. Si se toma la de la masa fresca en el colector de admisión, η_v mide el rendimiento volumétrico de la válvula de admisión. La temperatura T_i siempre se toma la atmosférica.
- En motores **sobrealimentados**, se toma la presión y la temperatura en el colector de admisión, antes de entrar al cilindro.

Efecto combinado de cambio en las condiciones atmosféricas

Efecto combinado de cambio en las condiciones atmosféricas y dosado en el rendimiento de un motor

$$\frac{\rho_{A,1}}{\rho_{A,2}} = \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{1 + F_{i,2} \frac{28.962}{M_f} + 1.607\omega_2}{1 + F_{i,1} \frac{28.962}{M_f} + 1.607\omega_1} \right)$$

Efecto combinado de cambio de presión y temperatura

MEP con acelerador fijo y MEC en los que la bomba de inyección se ajusta para mantener constante el dosado ($F_{i,1} = F_{i,2}$ y $\omega_1 = \omega_2$)

- T y p atmosféricas cambian

$$R_1 = \frac{N_{i1}}{N_{i2}} = \frac{P_{mi,1}}{P_{mi,2}} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

- $T = cte.$ y p atmosférica cambia:

$$R_1 = \frac{p_1}{p_2}$$

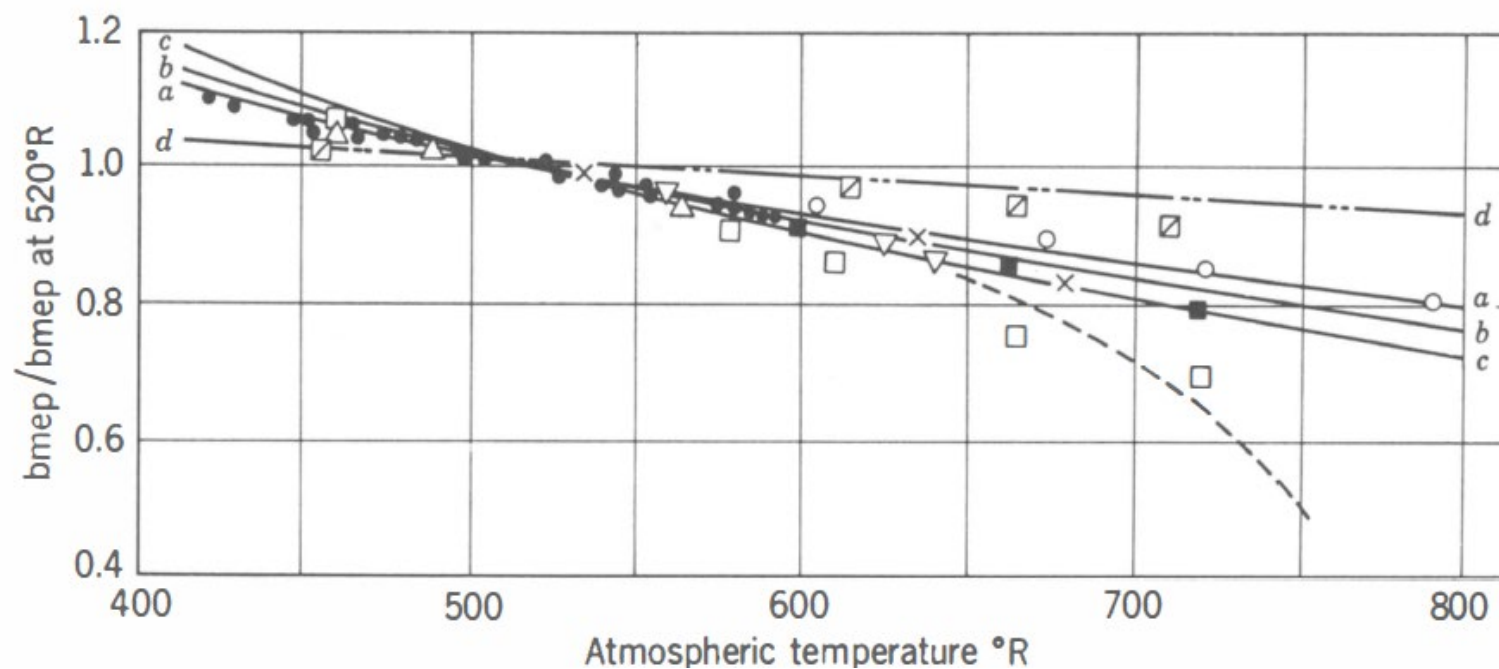
- $p = cte.$ y T atmosférica cambia:

$$R_1 = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Efecto combinado de cambio de presión y temperatura

MEC que funcionan con una bomba inyectora ajustada de manera que genere un flujo másico de combustible constante $F_{i,1} = F_{i,2}$

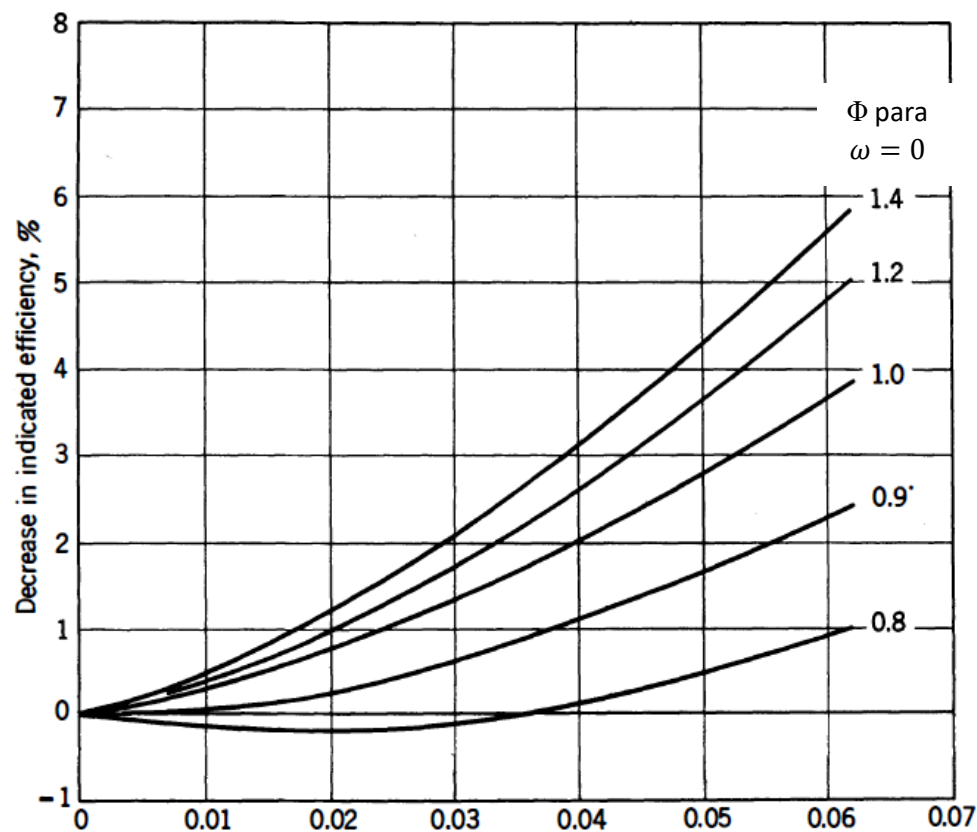
$$R_1 = \frac{N_{i1}}{N_{i2}} = \frac{P_{mi,1}}{P_{mi,2}} = \frac{\eta_{i,1}}{\eta_{i,2}}$$



Efecto aislado de cambio de humedad

Los efectos de cambio en la humedad en los **MEP** se traducen en cambiar la densidad, en cambiar el dosado y en cambiar el rendimiento:

$$\frac{F_{i1}}{F_{i2}} \cong \left(\frac{1 + 1.607\omega_1}{1 + 1.607\omega_2} \right)^{3/2}$$



Estos efectos no son muy notables en los MEC debido a los dosados tan bajos con los que funcionan

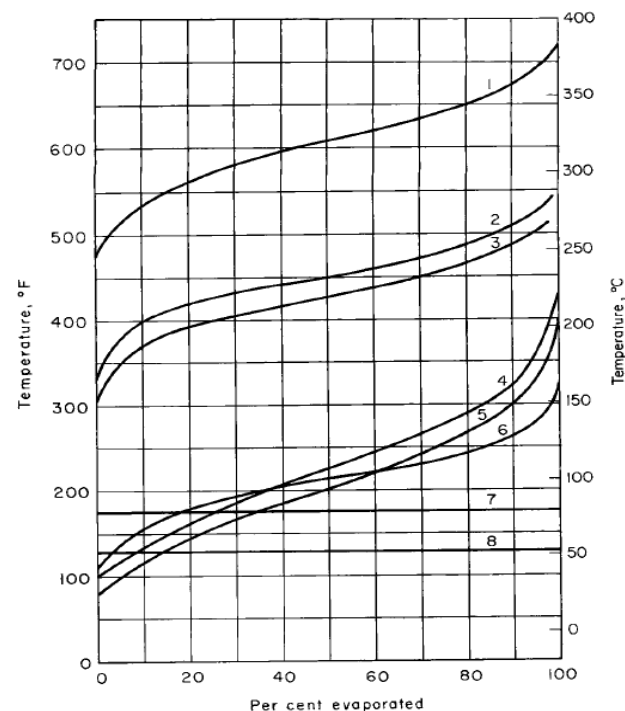
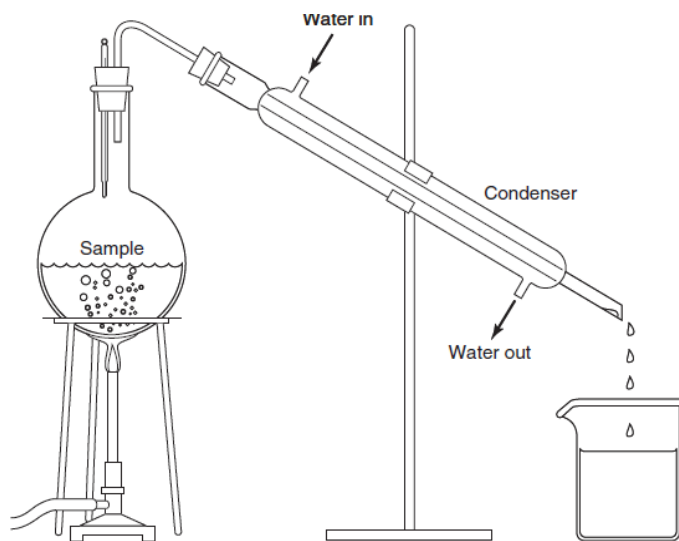
ω $\frac{\text{lbm vapor}}{\text{lbm aire}}$

Combustibles

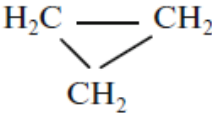
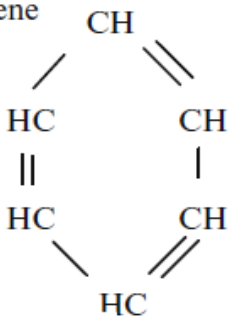
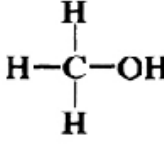
Combustibles

Los MCIA pueden funcionar con un diverso número de combustibles muy distintos. Dependiendo del combustible elegido, así será el diseño, rendimiento, eficiencia, fiabilidad y la durabilidad del motor. No obstante, la mayoría de MCIA funcionan con combustibles que son *derivados del petróleo*.

Los combustibles más utilizados en motores de combustión alternativa (gasolina y diesel), son mezclas de varios hidrocarburos, obtenidos a partir del refinado del petróleo.



Combustibles

Family Name	Formula	C-C	Structure	Example
Alkanes (saturated, Paraffins)	$C_{\alpha}H_{2\alpha+2}$	Single	Straight or branched	Ethane CH_3-CH_3
Alkenes (olefins)	$C_{\alpha}H_{2\alpha}$	One double bond remaining single	Straight or branched	Ethene $CH_2=CH_2$
Alkynes (Acetylenes)	$C_{\alpha}H_{2\alpha-2}$	One triple bond remaining single	Straight or branched	Ethyne $HC\equiv CH$
Cyclanes (cycloalkanes)	$C_{\alpha}H_{2\alpha}$	Single bond	Closed rings	Cyclopropane 
Aromatics (benzene family)	$C_{\alpha}H_{2\alpha-6}$	Aromatic bond	Closed ring	Benzene 
Alcoholes	$C_{\alpha}H_{2\alpha+1}OH$	One hydroxil -OH group subsitutes a H atom		Alcohol metílico 

Combustibles

- **Contenido en azufre:** es una propiedad no deseable, debido a que su combustión origina SO_2 , que es el principal responsable de la lluvia ácida.
- **Volatilidad:** es la tendencia que tiene una sustancia líquida a vaporizarse en unas determinadas condiciones de temperatura y presión. Su papel es importante en los arranques en invierno.
- **Viscosidad:** se debe tener en cuenta al diseñar el sistema de alimentación. En los MEC, los propios gasóleos y los fuelóleos tienen la misión de lubricar el sistema de bombeo y los inyectores.
- **Punto de cristalización o punto de niebla:** es la temperatura a la que el combustible comienza a solidificarse. Su papel es importante en zonas de baja temperatura.

Combustibles

- ***Calor latente de vaporización:*** Es el calor que debe absorber el combustible del entorno para pasar de estado L a V. Su papel también es importante en los arranques en invierno.
- ***Punto de vertido:*** es la temperatura a partir de la cual el combustible se comporta como una sustancia gelatinosa que se vierte con gran dificultad.
- ***Estabilidad térmica:*** es una medida de la resistencia de un combustible a degradarse a alta temperatura.
- ***Poder calorífico:*** es la cantidad de calor por unidad de masa de combustible que se libera al quemar el combustible en una combustión completa y dejando los productos de la combustión en condiciones estándar.
- ***Poder calorífico volumétrico de la mezcla estequiométrica:*** es el calor que se extrae por unidad de volumen de una mezcla estequiométrica de aire y combustible, dejando los productos en condiciones estándar.

Combustibles

- ***Dosado estequiométrico:*** es la relación másica de combustible y aire necesario para que la reacción de combustión tenga lugar estequiométricamente, sin que sobre ni falte aire ni combustible.
- ***Temperatura o punto de inflamabilidad:*** Es la temperatura mínima a la que un combustible líquido puede inflamarse al ponerle en contacto con una fuente de ignición. Es menor cuanto mayor sea la presión de vapor.
- ***Temperatura de autoignición:*** temperatura a partir de la que el combustible (en contacto con el aire) se inflama sin necesidad de agente externo.
- ***Índice de Conradson:*** mide el residuo carbonoso de los gasóleos y los fuelóleos, procedentes de las fracciones más pesadas que no se vaporizan y, por tanto, se craquean dando lugar a partículas no quemadas.

Combustibles

- *Tendencia al autoencendido*

- *Índices de octano*

Mide la capacidad antidetonante, propiedad requerida para MEP. i-soctano (al que se le asigna octanaje 100) y el n-heptano (al que se le asigna octanaje 0). Cuanto mayor es el número de octano, más difícil será su autoignición.

Una gasolina de 95 octanos tiene la misma capacidad antidetonante que una mezcla de isooctano y heptano al 95% y 5% respectivamente

Para mejorar la capacidad antidetonante se pueden añadir aditivos

- *Índice de cetano*

Mide la capacidad de autoignición por comparativa de la del hexadecano (también llamado cetano, al que se le asigna cetanaje 100) y el alfa-metilnaftaleno al que se le asigna cetanaje 0.

Para mejorar la capacidad de autoignición se agregan aditivos.

Combustibles

- ***Propiedades termodinámicas.*** Los combustibles derivados del petróleo son mezclas de varios hidrocarburos, cuya composición exacta no se suele conocer

Es difícil tabular con exactitud sus propiedades termodinámicas.

Se considerará que las propiedades termodinámicas son iguales a las de un hidrocarburo simple cuyo peso molecular sea aproximadamente igual al del combustible y tengan la misma proporción hidrógeno-carbono $y=b/a$.

Así, por ejemplo, las propiedades termodinámicas de la ***gasolina suelen tomarse iguales a las del isooctano.***

Propiedades más importantes de los combustibles más habituales

	PCI (MJ/kg)	Densidad (kg/m³)	Dosado estequiom.	T. ebullición (°C)	pres. vapor Reid* (kPa)	Calor latente (kJ/kg)*	PC Mezcla gas. (kJ/l)	N. Octano RON.	Num Cetano	Viscos. (mm²/s)	P. Inflam. (°C)
Gas natural	~ 48	0,79 (a) ~450 (b)	1/17,3	-161,6	Muy elevada	509	3,3	120	–	–	-188
Propano	46,4	520 (b)	1/15,7	-42,1	1430	341	3,67	112	–	–	-104
Butano	45,7	560 (b)	1/15,5	-0,5	485	362	3,7	93	–	–	-60
GLP	~ 46	~ 550 (b)	1/15,6	-42,1- -0,5	~ 800	~ 350	3,69	~ 100	–	–	-60
Gasolina	44	720-775	1/14,6	30-190	40-100	~ 330	3,78	85-98	5-20	–	-43
Queroseno	42,5	760-840	1/14,6	190-280	20	–	–	–	–	–	53-60
Gasóleo	42,5	820-845	1/14,5	180-360	–	~ 180	3,89	–	40-55	3	69,5
Fuelóleo	44	800-1020	1/14,6-1/13,8	175-600	–	–	–	–	–	1,4-750	–
Metanol	19,9	796	1/6,5	64,7	32	1100	3,87	105	–	–	12
Etanol	26,8	794	1/9	78,3	16	854	3,90	106	5	–	13
MTBE	34,8	746	1/11,9	55	55	269	3,69	118	–	–	-30
ETBE	36,2	745	1/12,3	73	28	260	3,73	118	–	–	-19
Aceites	~40	~880	–	–	–	–	–	–	37-38	~035	230-280
Biodiésel (FAME FAEE)	~37,5	~920	1/12,5	–	–	–	~ 3,9	–	50-54	~ 4	120-170
Hidrógeno	120	0,090 (a) 70,8 (b)	1/34,8	-252,9	Muy elevada	–	3,1	>120	–	–	–

Carbón: ver tabla 3.1.

(a) gas a 0° y 1-atm

(b) gas licuado

* a presión atmosférica (1 bar)

Breve repaso de termoquímica de combustión

Ecuación de balance de la combustión

Reacción de combustión:

combustible + comburente \rightarrow productos

Combustión es completa \rightarrow todo el carbono presente en el combustible se ha transformado en CO_2 , todo el H en H_2O , todo el S en SO_2 ó SO_3 , etc.

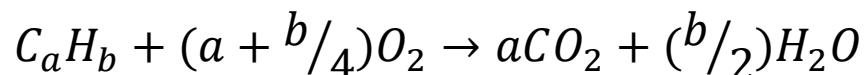
Combustión es estequiométrica si la cantidad de oxígeno es la mínima necesaria.

Combustión con exceso de aire si sobra O_2 como producto de reacción.

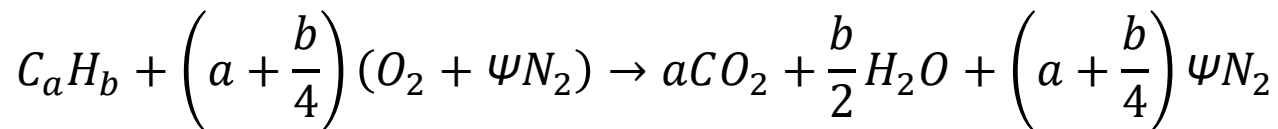
Combustión incompleta \rightarrow parte del carbono presente en el combustible es producto de la reacción

Ecuación de balance de la combustión

La reacción completa de combustión de un hidrocarburo en O_2 es la siguiente:



En la mayoría de ocasiones, la combustión ocurre en presencia de aire atmosférico. En este caso, la **reacción completa (estequiométrica) de combustión de un hidrocarburo en aire** es la siguiente:



$$\psi=3.773$$

Aquí se ha supuesto que la temperatura es baja, razón por la que el nitrógeno es inerte y no participa en la combustión.

Ecuación de balance de la combustión

Definiendo:

$$\epsilon = \frac{4}{4 + y}$$

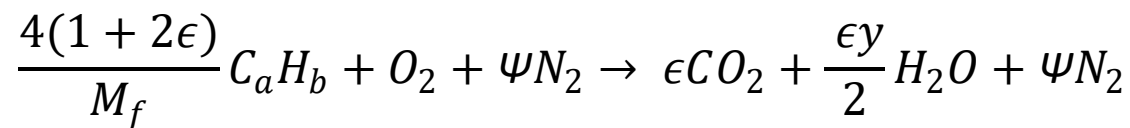
Número de hidrógenos por cada átomo de carbono en el combustible:

$$y = b/a$$

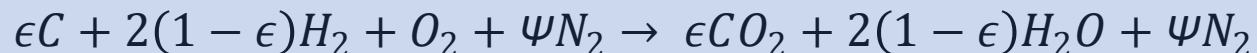
Masa molar del combustible:

$$M_f \cong a(12 + y)$$

La reacción completa (estequiométrica) de combustión:



O bien:



Ecuación de balance de la combustión

Especie	Numero de moles por cada mol de O_2
C_aH_b	$n_{f,e} = \frac{\epsilon}{a} = \frac{4(1 + 2\epsilon)}{M_f}$
C	$n_{C,e} = n_{f,e}a = \epsilon$
H_2	$n_{H_2,e} = \frac{n_{f,e}b}{2} = 2(1 - \epsilon) = \frac{\epsilon y}{2}$

Dosado y relación aire-combustible

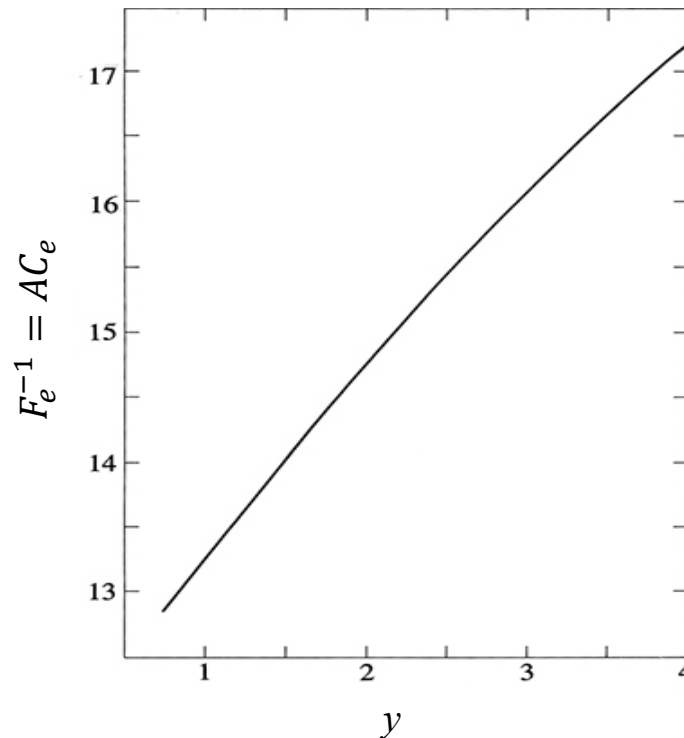
	Relación aire combustible	Dosado	Relación $F - AC$
Base másica	$AC = \frac{m_a}{m_f}$	$F = \frac{m_f}{m_a}$	$F = AC^{-1}$
Base molar	$\widetilde{AC} = \frac{n_a}{n_f}$	$\widetilde{F} = \frac{n_f}{n_a}$	$\widetilde{F} = \widetilde{AC}^{-1}$
Relación base molar-másica	$AC = \widetilde{AC} \left(\frac{M_a}{M_f} \right)$	$\widetilde{F} = F \left(\frac{M_a}{M_f} \right)$	

Dosado y relación aire-combustible

El **dosado estequiométrico**, F_e , es la proporción masa de combustible/masa de aire cuando la combustión es estequiométrica:

$$F_e = \frac{m_{f,e}}{m_{a,e}} = \frac{12.011a + 1.008b}{\left(a + \frac{b}{4}\right)(32 + 3.773 \times 28.16)} = \frac{12.011 + 1.008y}{34.56(4 + y)} = \lambda^{-1}$$

F_e depende de la composición del hidrocarburo, lo que está reflejado en $y=b/a$



Dosado y relación aire-combustible

La proporción de los reactivos normalmente es diferente a la estequiométrica en combustiones pobres y ricas, y puesto que el dosado estequiométrico depende de la composición del hidrocarburo, es decir, de y , es más útil definir el **dosado relativo**:

$$\Phi = \frac{F}{F_e} = \frac{\tilde{F}}{\tilde{F}_e}$$

O bien la **relación aire-combustible relativa**:

$$\lambda = \frac{AC}{AC_e} = \frac{\tilde{AC}}{\tilde{AC}_e} = \Phi^{-1}$$

Dosado y relación aire-combustible

En función del valor del dosado, la mezcla aire – combustible se puede clasificar en tres categorías:

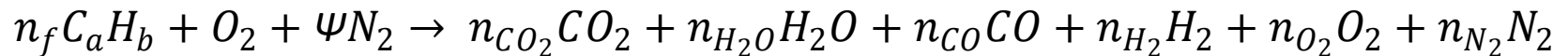
- Si $\Phi = 1 \rightarrow$ **mezcla estequiométrica**. Los productos de la combustión serán dióxido de carbono CO_2 , agua H_2O , dióxido de azufre SO_2 y el nitrógeno que acompaña al oxígeno en el aire, además de cualquier nitrógeno contenido en el combustible y dióxido de azufre SO_2 si el combustible contiene azufre.
- Si $\Phi > 1 \rightarrow$ falta aire (**mezcla rica**). Se tiene menos oxígeno que el requerido para que la combustión sea completa, luego se trata de una **combustión incompleta**. En este caso, además de los productos obtenidos en una mezcla estequiométrica, los productos pueden incluir H_2 , CO , CO_2 , combustible sin quemar e incluso carbón.
- Si $\Phi < 1 \rightarrow$ falta combustible (**mezcla pobre**). En este caso, hay **aire en exceso** lo que implica que la combustión es completa pero el exceso de aire se traduce en que además de los productos obtenidos en una mezcla estequiométrica, se obtiene O_2 .

Dosado y relación aire-combustible

En los todos los casos anteriores se ha supuesto que la temperatura de los gases quemados son lo suficientemente bajas como para que no ocurran reacciones de disociación. Cuando las temperaturas son mayores de 1500K, aparecen nuevas especies químicas, y si superan los 1700K se forman NO_x .

Dosado y relación aire-combustible

La reacción de combustión (no estequiométrica) se puede escribir, por cada mol de O_2 reaccionando:



O análogamente:



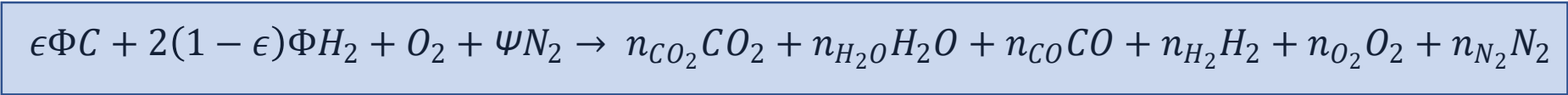
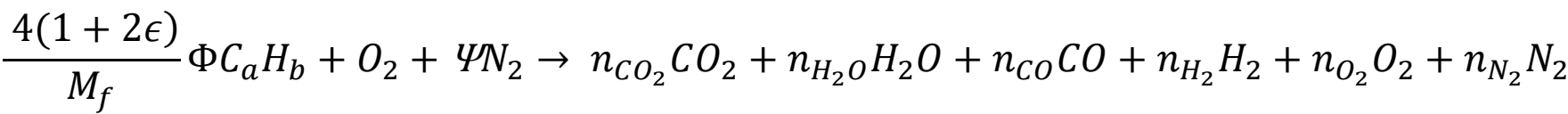
n_i es el número de moles de la especie química i por mol de O_2 que reacciona.

Observa que:

- En mezclas pobres y/o estequiométricas ($\Phi \leq 1$) \rightarrow se puede despreciar CO y H_2
- En mezclas ricas y/o estequiométricas ($\Phi \geq 1$) \rightarrow se puede despreciar O_2
- Se ha supuesto que no se forman productos de disociación ni NO_x (luego, las temperaturas de los gases quemados se han supuesto menores a 1500 K).
- Se ha supuesto que el combustible no tiene contenido en azufre.

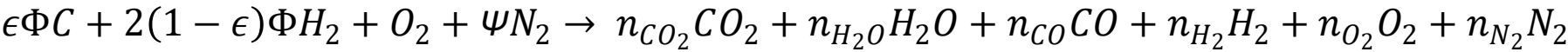
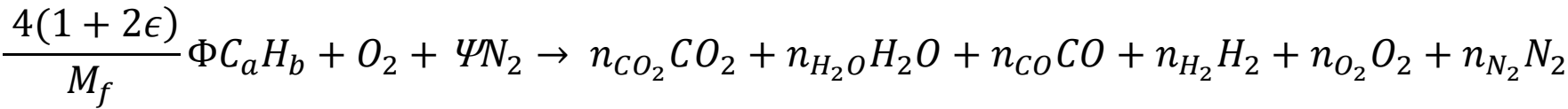
Dosado y relación aire-combustible

Especie (reactivos)	Numero de moles por cada mol de O_2
C_aH_b	$n_f = n_{f,e} \Phi = \frac{\epsilon}{a} \Phi = \frac{4(1 + 2\epsilon)}{M_f} \Phi$
C	$n_C = n_f a = \epsilon \Phi$
H_2	$n_{H_2} = \frac{n_f b}{2} = \frac{\epsilon a y}{2a} \Phi = \frac{\epsilon y}{2} \Phi = 2(1 - \epsilon) \Phi$



Dosado y relación aire-combustible

Especie (productos)	n_p moles/mole O_2 reactant	
	$\phi \leq 1$	$\phi > 1^*$
CO_2	$\epsilon\phi$	$\epsilon\phi - c$
H_2O	$2(1 - \epsilon)\phi$	$2(1 - \epsilon\phi) + c$
CO	0	c
H_2	0	$2(\phi - 1) - c$
O_2	$1 - \phi$	0
N_2	ψ	ψ
Sum: n_b	$(1 - \epsilon)\phi + 1 + \psi$	$(2 - \epsilon)\phi + \psi$



Análisis en base seca de los gases quemados

La composición de los productos de una combustión real es difícil de predecir y solamente se puede determinar con seguridad *mediante medición*, con aparatos como el analizador Orsat, el cromatógrafo de gases, el analizador por infrarrojos o el detector de ionización de llama.

Estos instrumentos permitirán determinar las fracciones molares de los productos gaseosos de la combustión en “*base seca*”. Esto quiere decir que las fracciones molares obtenidas se dan para todos los productos gaseosos excepto para el vapor de agua formado como producto de la combustión.

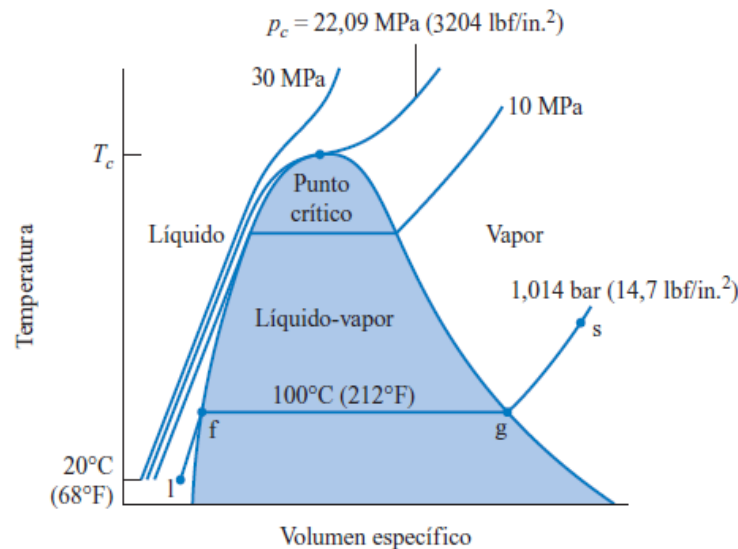
Agua contenida en los gases quemados

Cuando se quema un hidrocarburo en presencia de oxígeno siempre se forma agua como producto de la combustión.

El agua también puede aparecer como uno de los reactivos cuando el aire atmosférico contiene humedad absoluta ω . A veces incluso el propio combustible también contiene algo de agua.

Así, la fracción molar del vapor de agua en los productos gaseosos de la combustión puede ser importante y no debe desestimarse.

Si los productos de la combustión se encuentran debajo de la temperatura de rocío, puede ocurrir condensación del vapor de agua → ***se necesita conocer la temperatura de rocío de los productos***

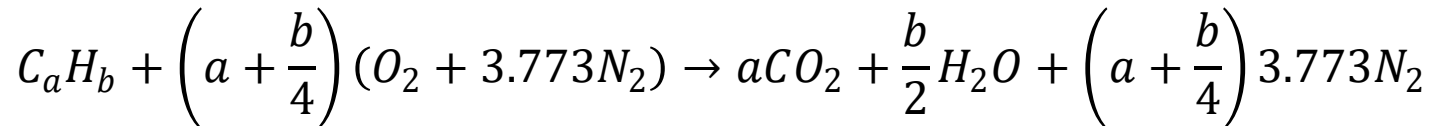


Sistemas abiertos

$$0 = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum_{\text{reactivos}} \dot{m}_r h_r - \sum_{\text{productos}} \dot{m}_p h_p \quad (\text{en base másica})$$

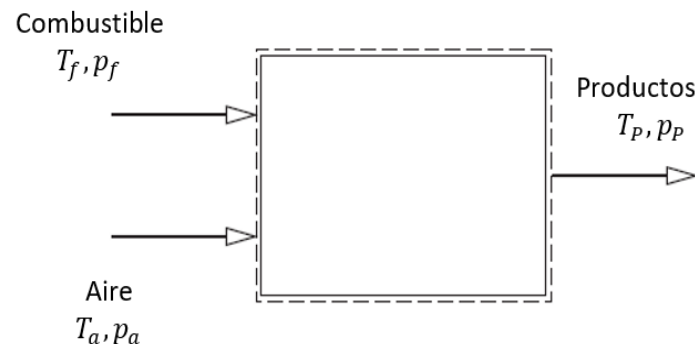
$$0 = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + \sum_{\text{reactivos}} \dot{n}_r \tilde{h}_r - \sum_{\text{productos}} \dot{n}_p \tilde{h}_p \quad (\text{en base molar})$$

Para una combustión estequiométrica de un hidrocarburo:



El balance de energía, por mol de combustible reaccionando es:

$$\begin{aligned} & \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_f} - \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{n}_f} \\ &= \frac{\left\{ a \tilde{h}_{CO_2} + \frac{b}{2} \tilde{h}_{H_2O} + \left(a + \frac{b}{4}\right) 3.773 \tilde{h}_{N_2} \right\}}{\quad} - \frac{\left\{ \tilde{h}_C + \left(a + \frac{b}{4}\right) \tilde{h}_{O_2} + \left(a + \frac{b}{4}\right) 3.773 \tilde{h}_{N_2} \right\}}{\quad} \\ & \quad \quad \quad = \tilde{h}_p - \tilde{h}_r \end{aligned}$$



Sistemas abiertos

Los datos que aparecen en las Tablas termodinámicas utilizan estados arbitrarios de referencia cuya entalpía (o energía interna) y entropía se hacen cero. Así, cuando ocurre una reacción química, al cambiar la composición, las diferencias no se pueden calcular para todas las sustancias implicadas pues los reactivos desaparecen y los productos aparecen.

Se debe establecer una referencia para la entalpía en el estudio de sistemas reactivos asignando arbitrariamente un valor nulo a la entalpía de los *elementos estables* en un estado llamado *estado de referencia estándar* definido por $T_{\text{ref}} = 298,15 \text{ K}$ (25°C) y $p_{\text{ref}} = 1 \text{ atm}$. Con esta elección de la referencia no existe ningún conflicto o ambigüedad y se puede asignar valores de entalpía a los *compuestos*.

La entalpía de un compuesto en el estado estándar es su *entalpía de formación*, que se denota indistintamente \widetilde{h}_F^0 o $\Delta\widetilde{h}_F^0$ (en base molar) y h_F^0 o Δh_F^0 (en base másica). **TABLA A-25 y TABLA 11**

Sistemas abiertos

Species	Formula	Molecular weight, g/mole	State [†]	$\Delta \tilde{h}_f^\circ$	
				MJ/kmol	kcal/mol
Oxygen	O ₂	32.00	gas	0	0
Nitrogen	N ₂	28.01	gas	0	0
Carbon	C	12.011	solid	0	0
Carbon monoxide	CO	28.01	gas	-110.5	-26.42
Carbon dioxide	CO ₂	44.01	gas	-393.5	-94.05
Hydrogen	H ₂	2.016	gas	0	0
Water	H ₂ O	18.02	gas	-241.8	-57.80
Water	H ₂ O	18.02	liquid	-285.8	-68.32
Methane	CH ₄	16.04	gas	-74.9	-17.89
Propane	C ₃ H ₈	44.10	gas	-103.8	-24.82
Isooctane	C ₈ H ₁₈	114.23	gas	-224.1	-53.57
Isooctane	C ₈ H ₁₈	114.23	liquid	-259.28	-61.97
Cetane	C ₁₆ H ₃₄	226.44	liquid	-454.5	-108.6
Methyl alcohol	CH ₃ OH	32.04	gas	-201.2	-48.08
Methyl alcohol	CH ₃ OH	32.04	liquid	-238.6	-57.02
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	46.07	gas	-234.6	-56.08
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	46.07	liquid	-277.0	-66.20

[†]At 298.15 K (25°C) and 1 atm.

TABLE A-25 Thermochemical Properties of Selected Substances at 298K and 1 atm

Substance	Formula	Molar Mass, <i>M</i> (kg/kmol)	Enthalpy of Formation, \tilde{h}_f° (kJ/kmol)	Gibbs Function of Formation, \tilde{g}_f° (kJ/kmol)	Absolute Entropy, \tilde{s}° (kJ/kmol · K)	Heating Values	
						Higher, HHV (kJ/kg)	Lower, LHV (kJ/kg)
Carbon	C(s)	12.01	0	0	5.74	32,770	32,770
Hydrogen	H ₂ (g)	2.016	0	0	130.57	141,780	119,950
Nitrogen	N ₂ (g)	28.01	0	0	191.50	—	—
Oxygen	O ₂ (g)	32.00	0	0	205.03	—	—
Carbon monoxide	CO(g)	28.01	-110,530	-137,150	197.54	—	—
Carbon dioxide	CO ₂ (g)	44.01	-393,520	-394,380	213.69	—	—
Water	H ₂ O(g)	18.02	-241,820	-228,590	188.72	—	—
Water	H ₂ O(l)	18.02	-285,830	-237,180	69.95	—	—
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂ (g)	34.02	-136,310	-105,600	232.63	—	—
Ammonia	NH ₃ (g)	17.03	-46,190	-16,590	192.33	—	—
Oxygen	O(g)	16.00	249,170	231,770	160.95	—	—
Hydrogen	H(g)	1.008	218,000	203,290	114.61	—	—
Nitrogen	N(g)	14.01	472,680	455,510	153.19	—	—
Hydroxyl	OH(g)	17.01	39,460	34,280	183.75	—	—
Methane	CH ₄ (g)	16.04	-74,850	-50,790	186.16	55,510	50,020
Acetylene	C ₂ H ₂ (g)	26.04	226,730	209,170	200.85	49,910	48,220
Ethylene	C ₂ H ₄ (g)	28.05	52,280	68,120	219.83	50,300	47,160
Ethane	C ₂ H ₆ (g)	30.07	-84,680	-32,890	229.49	51,870	47,480
Propylene	C ₃ H ₆ (g)	42.08	20,410	62,720	266.94	48,920	45,780
Propane	C ₃ H ₈ (g)	44.09	-103,850	-23,490	269.91	50,350	46,360
Butane	C ₄ H ₁₀ (g)	58.12	-126,150	-15,710	310.03	49,500	45,720
Pentane	C ₅ H ₁₂ (g)	72.15	-146,440	-8,200	348.40	49,010	45,350
Octane	C ₈ H ₁₈ (g)	114.22	-208,450	17,320	463.67	48,260	44,790
Octane	C ₈ H ₁₈ (l)	114.22	-249,910	6,610	360.79	47,900	44,430
Benzene	C ₆ H ₆ (g)	78.11	82,930	129,660	269.20	42,270	40,580
Methyl alcohol	CH ₃ OH(g)	32.04	-200,890	-162,140	239.70	23,850	21,110
Methyl alcohol	CH ₃ OH(l)	32.04	-238,810	-166,290	126.80	22,670	19,920
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH(g)	46.07	-235,310	-168,570	282.59	30,590	27,720
Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH(l)	46.07	-277,690	174,890	160.70	29,670	26,800

Sistemas abiertos

Una vez escrito el balance de energía, la próxima etapa es evaluar los términos individuales de entalpía.

La **entalpía específica** de un compuesto en un estado distinto del estándar se encuentra sumando a la entalpía de formación \widetilde{h}_f^0 la variación de entalpía molar (o específica, según el caso) $\Delta\widetilde{h}$ entre el estado estándar y el de interés:

$$\widetilde{h}(T, p) = \widetilde{h}_F^0 + [\widetilde{h}(T, p) - \widetilde{h}(T_0, p_0)] = \widetilde{h}_F^0 + \Delta\widetilde{h}$$

El término $\Delta\widetilde{h}$ está asociado con el cambio de estado a composición constante y se puede evaluar a partir de datos tabulados como las tablas de vapor (**TABLA A-2 y A-3**), las tablas de los gases ideales (**TABLA A-23**), etc.

Sistemas abiertos

Con todo lo anterior, la ecuación de balance energético se puede reescribir:

$$\frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_f} - \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{n}_f} = \tilde{h}_p - \tilde{h}_r = \sum_{\text{productos}} n_e \left(\widetilde{h}_F^0 + \Delta \tilde{h} \right)_e - \sum_{\text{reactivos}} n_i \left(\widetilde{h}_F^0 + \Delta \tilde{h} \right)_i$$

Los n 's se refieren a los coeficientes que acompañan a cada sustancia química en la ecuación de balance de reacción, que dan los moles de los reactivos y de los productos por cada mol de combustible