



TEMA 3: EFECTOS TÉRMICOS DE LA COMBUSTIÓN

MATERIALES DE ESTUDIO

Blanca M^a Caballero Iglesias
Maite de Blas Martín

Escuela de Ingeniería de Bilbao
Ingeniería Química y del Medio Ambiente

EFECTOS TÉRMICOS DE LA COMBUSTIÓN

3.1. Aire ambiental

3.2. Poder calorífico

3.2.1. Determinación experimental

3.2.2. Ley de Hess

3.2.3. Fórmulas empíricas

3.2.4. A partir de la composición del combustible

3.3. Calor específico

3.4. Temperatura adiabática de llama, temperatura de gases de combustión y rendimiento pirométrico

AIRE AMBIENTAL

Aire y gases de combustión → secos, condiciones normales (P_0, T_0)

AJUSTAR A CONDICIONES REALES → no secos, condiciones ambientales (P, T)

$$n_0 = n \Rightarrow \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0} \left. \vphantom{\frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0}} \right\} T: \text{temperatura (K)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Vapor de agua: procedencia

▪ **Aire de combustión ambiental:** humedad del aire, f(condiciones ambientales: T, P , humedad relativa)

▪ **Gases de combustión:**

- 1) Humedad del aire ambiental: *en función de principios físicos (ecuación 3.1.)*
 - 2) Humedad del combustible
 - 3) Combustión del H/hidrocarburos del combustible
- a partir de la composición del combustible*

AIRE AMBIENTAL

PRESIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO, $P_v(T)$ → presión que ejercen las moléculas de un líquido, contenido en un recipiente cerrado, que se evaporan sobre su superficie en equilibrio dinámico:

n° moléculas líquido que se evaporan = n° moléculas vapor que condensan

* Depende de:

- cada sustancia (indica volatilidad)
- temperatura (a mayor T, mayor P_v)

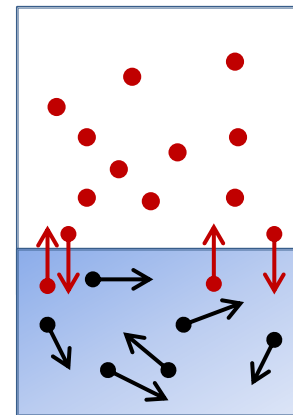


Figura 3.1. Presión de vapor de una sustancia. Imagen propia

PRESIÓN DE VAPOR SATURADO, (P_{sat}) → presión de vapor de un líquido referida a la fase gaseosa

AIRE AMBIENTAL

Tabla 3.1. Presión de vapor del agua líquida a diferentes temperaturas
(Adaptado de Perry and Green, 2001)

T (°C)	Pv(mmHg)	T (°C)	Pv (mmHg)	T (°C)	Pv (mmHg)	T (°C)	Pv (mmHg)	T (°C)	Pv (mmHg)
0	4,58	23	21,09	47	79,71	71	244,33	95	634,6
0,01	4,59	24	22,40	48	83,83	72	255,02	96	658,3
1	4,93	25	23,78	49	88,15	73	266,11	97	682,8
2	5,30	26	25,23	50	92,65	74	277,59	98	708,0
3	5,69	27	26,76	51	97,34	75	289,49	99	734,0
4	6,10	28	28,38	52	102,24	76	301,82	100	760,0
5	6,54	29	30,07	53	107,35	77	314,58	101	787,6
6	7,02	30	31,86	54	112,67	78	327,80	102	815,9
7	7,52	31	33,73	55	118,23	79	341,48	103	845,1
8	8,05	32	35,70	56	124,01	80	355,63	104	875,1
9	8,61	33	37,77	57	130,03	81	370,28	105	906,1
10	9,21	34	39,94	58	136,29	82	385,43	106	937,9
11	9,85	35	42,22	59	142,82	83	401,10	107	970,6
12	10,52	36	44,61	60	149,61	84	417,30	108	1004,4
13	11,24	37	47,12	61	156,67	85	434,04	109	1038,9
14	11,99	38	49,75	62	164,02	86	451,33	110	1074,6
15	12,80	39	52,51	63	171,65	87	469,21	120	1489,1
16	13,64	40	55,39	64	179,59	88	487,67	130	2026,1
17	14,54	41	58,41	65	187,83	89	506,73	140	2710,9
18	15,49	42	61,58	66	196,39	90	526,41	150	3570,5
19	16,49	43	64,89	67	205,28	91	546,72	200	11 659,16
20	17,55	44	68,35	68	214,51	92	567,68	250	29 817,84
21	18,66	45	71,97	69	224,09	93	589,31	300	64 432,8
22	19,84	46	75,75	70	234,03	94	611,61	373,946	165 452,0

T crítica (T_c)

AIRE AMBIENTAL

PUNTO DE ROCÍO (°C) → temperatura a la que $P_v(T) = P_{sat}$

$P_v(T)$: presión parcial del vapor de agua en la mezcla gaseosa (aire/gases de combustión)

P_{sat} : presión de vapor de saturación del vapor de agua

LEY DE DALTON:

$$P_v = y_{H_2O} \cdot P = \frac{n_{H_2O}}{n_T} \cdot P \xrightarrow{\text{Tabla 3.1}} T \text{ de rocío}$$

$y_{(H_2O)}$: fracción molar en fase gas
 P : presión total
 n_T : número total de gases

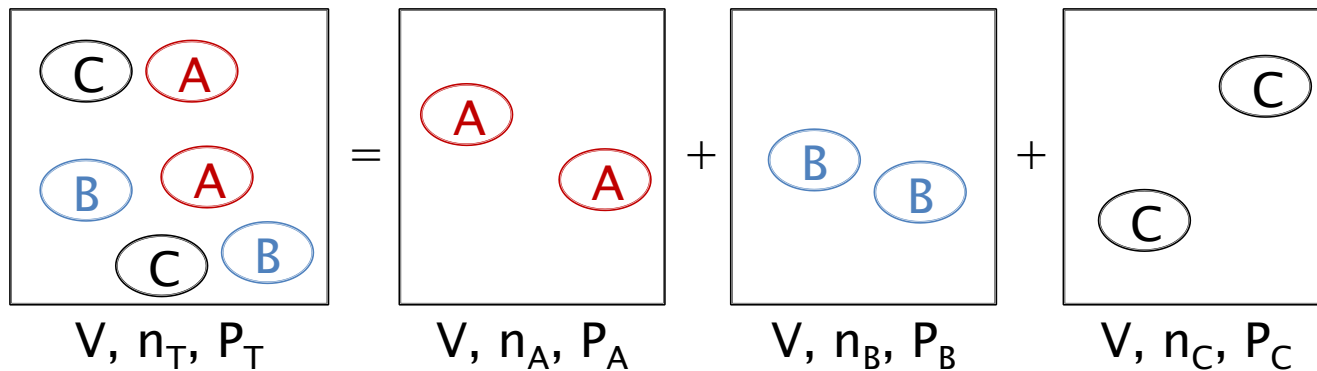


Figura 3.2. Ley de Dalton. Imagen propia

AIRE AMBIENTAL

Aire ambiental (húmedo): $\underbrace{N_2 (79\%), O_2 (21\%)}$ y vapor de agua (v)
aire seco (a)

- ✓ **Humedad absoluta** (ψ): relación entre el peso del H_2O (v) y el peso de aire seco en una misma masa de aire húmedo (kg H_2O (v)/ kg aire seco)
- ✓ **Humedad molar** (ψ_m): relación molar mol H_2O (v)/ mol aire seco en una misma masa de aire húmedo

$$\psi_m = \frac{n_v}{n_a} = \frac{P_v}{P_a} = \frac{P_v}{P - P_v} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$P_v = \frac{n_v}{n_T} P : \text{presión parcial del vapor de agua}$$

$$P_a = \frac{n_a}{n_T} P : \text{presión parcial del aire seco}$$

$$P = P_v + P_a = \text{presión total}$$

- ✓ **Humedad relativa** (ϕ): cociente entre la presión parcial del H_2O (v) en la mezcla (P_v) y la presión de vapor del H_2O (v) si la mezcla estuviese saturada (P_{sat}) a la temperatura considerada

$$\phi = \frac{P_v}{P_{sat}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

AIRE AMBIENTAL

Humedad del aire de combustión ambiental ($\text{m}^3\text{N H}_2\text{O}/\text{m}^3\text{N aire}$)

W : volumen de vapor de agua ($\text{m}^3\text{N H}_2\text{O}$)

A : volumen de vapor de aire seco ($\text{m}^3\text{N aire seco}$)

ϕ : humedad relativa

$$\frac{W}{A} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{mismas cond. (T, P)}}}{=} \frac{n_v}{n_a} = \frac{P_v}{P_a} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{ecuación 3.2}}}{=} \frac{P_v}{P - P_v}; \quad w = \frac{P_v}{P - P_v} A \underset{\substack{\uparrow \\ \text{ecuación 3.3}}}{=} \frac{\phi P_{\text{sat}}}{P - \phi P_{\text{sat}}} A$$

En cn $\rightarrow w_0 = \frac{\phi P_{\text{sat}}}{P - \phi P_{\text{sat}}} A_0$

$A_R = A_0 + w_0$: aire húmedo utilizado en la combustión (cn: P_0, T_0)

$$\frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left\{ \begin{array}{l} V_0: \text{volumen de aire húmedo en cn} \\ V: \text{volumen de aire en condiciones ambientales} \end{array} \right.$$

PODER CALORÍFICO

CALOR DE COMBUSTIÓN (ΔH_c°) → calor que se desprende en la combustión completa de una determinada sustancia: $\Delta H_c^\circ < 0$ (kcal/kmol)

condiciones estándar: 25 °C, 1 atm

PODER CALORÍFICO (PC): - (calor de combustión)

- Combustibles sólidos y líquidos (kcal/kg)
- Combustibles gaseosos (kcal/m³N)

$$\begin{array}{l}
 \left\{ \begin{array}{l} \text{PCS: H}_2\text{O (l)} \\ \text{PCI: H}_2\text{O (v)} \end{array} \right. \quad \boxed{\text{PCI} = \text{PCS} - \lambda_{\text{condensación}} \frac{9[\text{H}_2] + w}{100}} \\
 \begin{array}{l} \text{584 kcal/kg vapor (25°C)} \\ \text{(Collieu, 1977)} \end{array} \quad m \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{kg vapor/kg combustible} \\ \text{kg vapor/m}^3\text{N combustible} \end{array} \right. \\
 \begin{array}{l} \text{\% H}_2 \text{ combustible y \% w} \\ \text{(humedad) combustible} \end{array}
 \end{array}$$

Procesos industriales ⇒ PCI $T_h > T_{\text{rocío}}$: H₂O (v) en gases de combustión

Temperatura de los gases de combustión

* No se aprovecha el calor de condensación del vapor

PODER CALORÍFICO

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

- **Bomba calorimétrica** → combustibles sólidos/líquidos ($V=cte$)

Balance de calor

$$0 = m_{\text{agua}} C_{v \text{ agua}} (T_2 - T_1) + C_{\text{bomba}} (T_2 - T_1) + m_{\text{combustible}} Q$$

↑ sistema aislado: no intercambia Q con el entorno

- m_{agua} : masa de agua que rodea la bomba
- $C_{v \text{ agua}}$: calor específico del agua = 1 kcal/kg·°C
- T_2 : temperatura final
- T_1 : temperatura inicial
- C_{bomba} : capacidad calorífica de la bomba
- $m_{\text{combustible}}$: masa muestra de combustible
- Q : calor de combustión

$$PCS = -Q \text{ (kcal/kg combustible)}$$



vapor $\xrightarrow{\text{condensación}}$ agua líquida

* Corrección por formación de H_2SO_4 , NO_x ,...

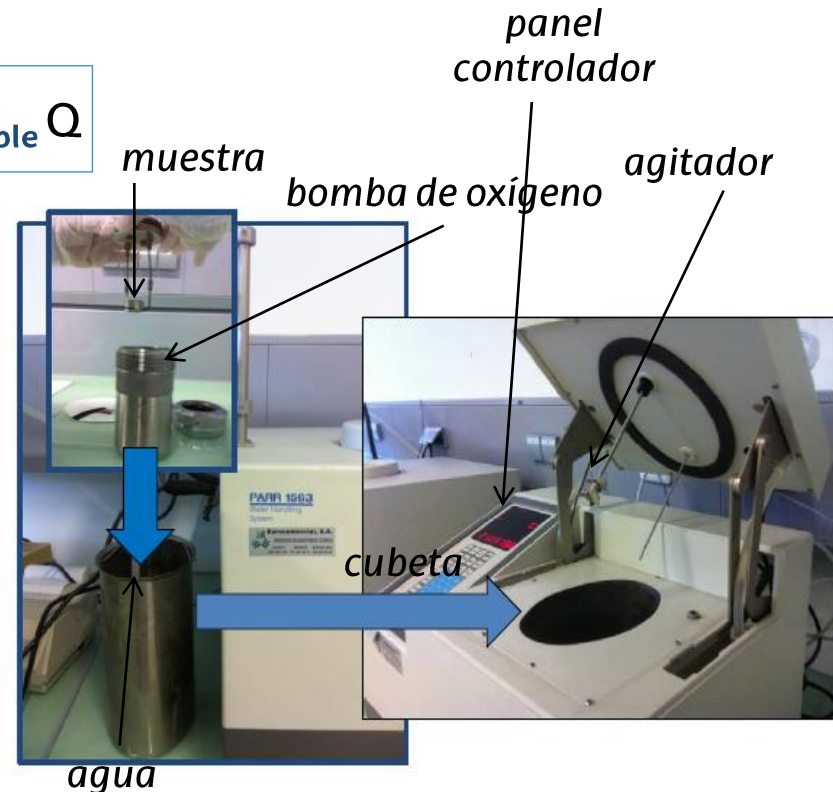


Figura 3.1. Bomba calorimétrica Malher. Vídeo explicativo. Recurso propio [1]

PODER CALORÍFICO

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

- **Calorímetro** → combustibles gaseosos ($p=cte$)

Balance de calor

$$0 = m_{\text{agua}} c_{p \text{ agua}} (T_2 - T_1) + C_{\text{calorímetro}} (T_2 - T_1) + V_{\text{combustible}} Q$$

↑ sistema aislado: no intercambia Q con el entorno

m_{agua} : masa de agua que rodea la bomba

$C_{p \text{ agua}}$: calor específico del agua = 1 kcal/kg·°C

T_2 : temperatura final

T_1 : temperatura inicial

$C_{\text{calorímetro}}$: capacidad calorífica de la bomba

$V_{\text{combustible}}$: volumen muestra de combustible

Q : calor de combustión

$$PCS = -Q \text{ (kcal/m}^3\text{N combustible)}$$



vapor $\xrightarrow{\text{condensación}}$ agua líquida

* Corrección por formación de H_2SO_4 , NO_x



Figura 3.2. Calorímetro Junkers. Fotografía publicada en Wikimedia bajo licencia BY-SA 3.0 [2]

PODER CALORÍFICO

LEY DE HESS

→ combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (conocida fórmula molecular del combustible)

“La cantidad de calor necesaria para descomponer cualquier compuesto es la misma que se desprende cuando se constituye a partir de los elementos que lo componen”

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f (\text{productos}) - \sum \Delta H_f (\text{react})$$

↑
entalpía de
reacción

↑
entalpía de
formación

✓ Combustibles sólidos y líquidos (kcal/kg)

$$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}} \frac{1 \text{ kmol}}{\text{PM kg}}$$

✓ Combustibles gaseosos (kcal/m³N)

$$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{Nm}^3} \right] = \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}} \frac{1 \text{ kmol}}{22,4 \text{ Nm}^3}$$

Tabla 3.2. Calores de formación (ΔH_f°)(25°C, 1 atm) (Adaptado del NIST [3])

sustancia	ΔH_f° (kcal/mol)
Metano, CH ₄ (g)	-17,89
Acetileno, C ₂ H ₂ (g)	54,30
Etano, C ₂ H ₆ (g)	-20,04
Propano, C ₃ H ₈ (g)	-24,82
Butano, C ₄ H ₁₀ (g)	-30,03
CO (g)	-26,42
CO ₂ (g)	-94,05
H ₂ O (l)	-68,32
H ₂ O (g)	-57,80
SO ₂ (g)	-70,95
SO ₃ (g)	-94,59

PODER CALORÍFICO

FÓRMULAS EMPÍRICAS

→ *combustibles sólidos:*

▪ **Fórmula de Dulong:**
$$PCS = 81 (\%C) + 340 \left(\%H - \frac{\%O}{8} \right) + 22 (\%S) \quad (\text{kcal/kg})$$

→ *combustibles líquidos:*

▪ **Combustibles derivados del petróleo** → a partir de su análisis elemental

$$PCI = 12125 - 292 \left(\frac{\%C}{\%H} \right) - 70 (\%S)$$

$$d = 0,25 + 0,0913 \left(\frac{\%C}{\%H} \right)$$

$$PCI = 12925 - 3200d - 70 (\%S) \quad (\text{kcal/kg})$$

%C, %H, %S: % en peso del combustible
d: densidad del combustible a 15 °C (kg/L)

▪ **Fórmulas de Boie:** mezcla de HC de fórmula molecular conocida CH_{2z} a partir de su análisis elemental

$$2z = H/C \quad (\text{relación molar})$$

$$PCS = 1000 \frac{100,9 + 56z}{12 + 2z} \quad (\text{kcal/kg})$$

$$PCI = 1000 \frac{100,9 + 45,2z}{12 + 2z} \quad (\text{kcal/kg})$$

PODER CALORÍFICO

A PARTIR DE LA COMPOSICIÓN DEL COMBUSTIBLE

→ *combustibles gaseosos:*

- **Conocida la composición:**

$$PC = \sum_{i=1}^n y_i PC_i$$

y_i : fracción molar del componente i
 PC_i (PCS ó PCI): poder calorífico del componente i

**Tabla 3.3. Poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI) de diversos gases (25°C. 1 atm) (kcal/m³N)
(Pulgar Díaz, A. y Olay Lorenzo, M.R., 2008)**

gas	PCS	PCI
Hidrógeno (H ₂)	3050	2570
Metano (CH ₄)	9530	8570
Etano (C ₂ H ₆)	16860	15390
Propano (C ₃ H ₈)	24350	22380
Butano (C ₄ H ₁₀)	32060	29560
Monóxido de carbono (CO)	3030	3030

CALOR ESPECÍFICO

CALOR ESPECÍFICO (c) → cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia para elevar su temperatura 1 °C (kcal/kg °C, kcal/m³N°C...)

-A V=cte → c_v

-A p=cte → c_p (c)

*El calor específico depende de la temperatura, de forma genérica:

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$c_p = a + bT + CT^2$$

CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA (C) → cantidad de calor que hay que suministrar a determinada cantidad de una sustancia para elevar su temperatura 1 °C (kcal/°C, kcal/°C...)

$$C = \frac{C}{m} \left. \vphantom{\frac{C}{m}} \right\} m: \text{masa de sustancia (kg...)}$$

TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA

TEMPERATURA TEÓRICA/ADIABÁTICA DE LLAMA (T_A) → máxima temperatura que se puede alcanzar en una combustión (*suponiendo recinto adiabático*)

Balance de energía → $Q_T = c_m \cdot V \cdot T = c_m \cdot V \cdot (T_A - 0)$

Q_T = calor total aportado en la combustión (kcal/kg cble, kcal/m³N cble)

c_m = calor específico promedio de gases de combustión (kcal/m³N °C)

V = volumen de gases de combustión producidos (m³N gases de combustión/kg cble, m³N gases combustión/m³N cble)

T_A = temperatura adiabática (°C) (*punto de partida: $T_0 = 0$ °C*)

$$T_A = \frac{Q_T}{c_m V}$$

$$Q_T = Q_C + Q_A + Q_F$$

Q_C = calor liberado en la combustión (PCS del combustible)

Q_A = calor sensible del aire de combustión (si se precalienta)

Q_F = calor sensible del combustible (si se precalienta)

$c_m \cdot V$ → $c_M = f(T)$, V = volumen de gases de la combustión completa

➔ $c_m \cdot V = c_i \cdot V_i = c_{p,CO_2} \cdot V_{CO_2} + c_{p,N_2} \cdot V_{N_2} + c_{p,H_2O} \cdot V_{H_2O} + c_{p,O_2} \cdot V_{O_2}$

TEMPERATURA ADIABÁTICA DE LLAMA

Tabla 3.4. Calores específicos de diversos gases a presión constante (kcal/m³N °C) entre 25°C y 1400 °C (Adaptado de Velasco Hurtado, C. J. [4])

gas	25°C	100°C	500°C	1000°C	1400°C
O ₂	0,313	0,316	0,335	0,354	0,365
N ₂	0,311	0,311	0,320	0,335	0,345
Aire seco	0,311	0,312	0,322	0,339	0,349
CO ₂	0,397	0,413	0,481	0,532	0,558
SO ₂	0,426	0,440	0,501	0,542	--
H ₂ O	0,358	0,361	0,381	0,413	0,436
H ₂	0,301	0,309	0,312	0,318	0,325
CO	0,311	0,312	0,322	0,339	0,349

$$*c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$c_p = a + bT + CT^2$$

Para elevar T_A (suponiendo combustión completa y c_m =cte):

- ✓ Q_C : utilizar combustibles de alto poder calorífico
- ✓ Q_A : precalentar el aire de combustión
- ✓ Q_F: precalentar el combustible
- ✓ V, n: enriquecer el aire con oxígeno

TEMPERATURA DE HUMOS Y RENDIMIENTO PIROMÉTRICO

RENDIMIENTO PIROMÉTRICO (η_p) → relación entre la temperatura real de llama (T_{LL}) y la adiabática (T_A) que correspondiente en las mismas condiciones de combustión

$$\eta_p = \frac{T_{LL}}{T_A} \approx 0,70-0,80$$

Depende {
- La cámara de combustión
- Tipo de combustible

Causas {
- Pérdidas al medio por radiación
- Reacciones de disociación (endotérmicas) a $T > 1500$ °C:
 $CO_2 + Q_1 \leftrightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$, $H_2O + Q_2 \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$

TEMPERATURA DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN (T_h) → temperatura a la que se encuentran los humos

Balance de energía → $Q_h = c_{hi} V_i \cdot T_h$

Para rebajar T_h :

- ✓ Precalear la carga (aire o combustible)
- ✓ Producción de vapor