



3 GAIA: ERREKUNTZAREN EFEKTU TERMIKOAK

IKASMATERIALAK

Maite de Blas Martín
Blanca M^a Caballero Iglesias

Bilboko Ingeniaritza Eskola
Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza

ERREKUNTZAREN EFEKTU TERMIKOAK

3.1. Giro-airea

3.2. Berotze-ahalmena

3.2.1. Determinazio esperimentalak

3.2.2. Hessen legea

3.2.3. Formula enpirikoak

3.2.4. Erregaiaren konposiziotik

3.3. Bero espezifikoa

3.4. Garraren tenperatura adiabatikoa, errekontza-gasen tenperatura eta etekin pirometrikoa

GIRO-AIREA

Airea eta errekontza-gasak lehorrak, baldintza normalak, (bn: P_0, T_0)

BALDINTZA ERREALETARA DOITU → ez dira lehorrak, giro-baldintzak (P, T)

$$n_0 = n \Rightarrow \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \Rightarrow V_0 = \frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} V \quad \left. \vphantom{\frac{P \cdot T_0}{P_0 \cdot T} V} \right\} \begin{array}{l} \text{3.1 ekuazioa} \\ T: \text{tenperatura (K)} \end{array}$$

Ur-lurruna: jatorria

▪ **Errekuntzarako giro-airea:** airearen hezetasuna f (giro-baldintzak: T, P , hezetasun erlatiboa)

▪ **Errekuntza-gasak:**

- 1) Giro-airearen hezetasuna: printzipio fisikoen araberakoa: 3.1 ekuazioa
 - 2) Erregaiaren hezetasuna
 - 3) Erregaiaren H/hidrokarburoen errekontza
- } Erregaiaren konposiziotik

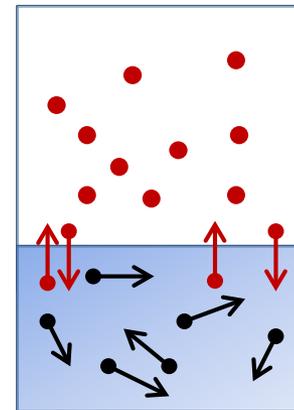
GIRO-AIREA

LIKIDO BATEN LURRUN-PRESIOA, $P_v(T)$ → likido baten molekulek egiten duten presioa, likidoa itxita dagoen ontzi batean edukita. Lurruntzen diren molekulek likidoaren gainazalean egiten duten presioa oreka dinamikoan:

Lurruntzen den molekula likidoen kopurua =
kondentsatzen den lurrun-molekulen kopurua

* Hurrengo araberakoa:

- Substantzia (lurrunkortasuna adierazten du)
- Tenperatura (zenbat eta T handiagoa izan, P_v handiagoa)



3.1. Irudia. Substantzia baten lurrun-presioa. Egileek egindako irudia.

LURRUN ASEAREN PRESIOA, (P_{sat}) → likido baten lurrun-presioa, fase gaseosoari dagokionez adierazita

GIRO-AIREA

3.1. Taula. Ur likidoaren lurrun-presioa zenbait tenperaturatan. Perry and Green (2001) eskuliburutik moldatua

T (°C)	P _v (mmHg)	T (°C)	P _v (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 kritikoa (T_c)

GIRO-AIREA

IHINTZ-PUNTUA (°C) $P_v(T)$ eta P_{sat} berdintzen diren temperatura

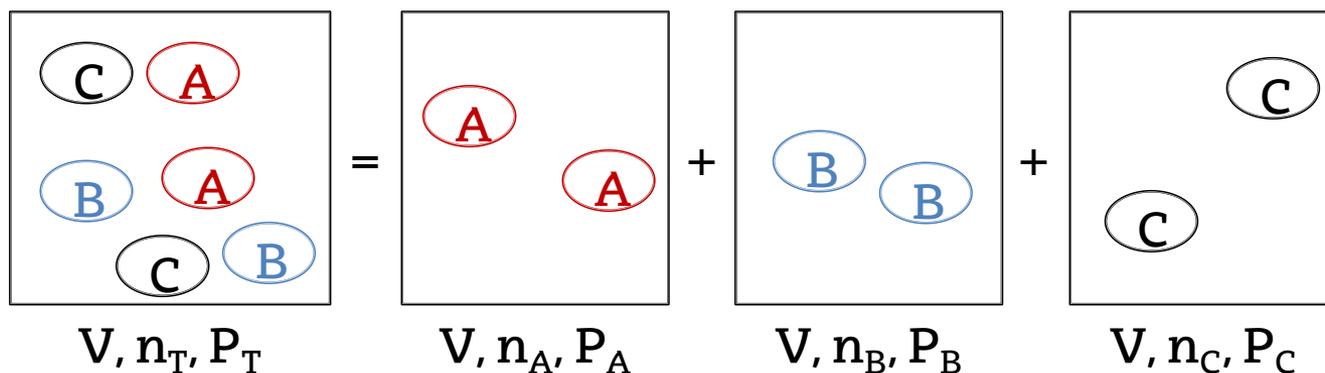
$P_v(T)$: uraren lurrunaren presio partziala nahaste gaseosoan (aire / errekontza-gasak)

P_{sat} : ur-lurrunaren saturazio-presioa

DALTONEN LEGEA:

$$P_v = y_{H_2O} \cdot P = \frac{n_{H_2O}}{n_T} \cdot P \xrightarrow{\text{3.1. taula}} \text{Ihintz - T}$$

$y_{(H_2O)}$: frakzio molarra gas fasean
 P : presio totala
 n_{H_2O} : ur-lurrunaren mol-kopurua
 n_T : gasaren mol-kopuru totala



3.2. Irudia. Daltonen legea. Egileek egindako irudia

GIRO-AIREA

Giro-airea (hezea): $\underbrace{N_2 (\% 79), O_2 (\% 21)}_{\text{aire lehorra (a)}}$ eta ur-lurruna (v)

- ✓ **Hezetasun absolutua** (ψ): ur-lurrunaren pisuaren eta aire lehorraren pisuaren arteko erlazioa, aire hezearen masa berean (kg H₂O (v)/ kg aire lehor)
- ✓ **Hezetasun molarra** (ψ_m): erlazio molarra → mol H₂O (v)/ mol aire lehor, aire hezearen masa berean

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

$$P_v = \frac{n_v}{n_T} P : \text{ur - lurrunaren presio partziala}$$
$$P_a = \frac{n_a}{n_T} P : \text{aire lehorraren presio partziala}$$

$$P = P_v + P_a = \text{presio totala}$$

- ✓ **Hezetasun erlatiboa** (ϕ): tenperatura jakinean, nahaste gaseosoan ur-lurrunaren presio partzialaren (P_v) eta nahastea ase izango balitz ur-lurrunak izango zuen presio partzialaren (P_{sat}) arteko zatidura.

$$\phi = \frac{P_v}{P_{\text{sat}}}$$

3.3 ekuazioa

GIRO-AIREA

Errekuntzarako giro-airearen hezetasuna ($\text{m}^3\text{N H}_2\text{O}/\text{m}^3\text{N aire}$)

w : ur-lurrunaren bolumena ($\text{m}^3\text{N H}_2\text{O}$)

A : aire lehorraren bolumena ($\text{m}^3\text{N aire lehor}$)

ϕ : hezetasun erlatiboa

$$\frac{w}{A} = \frac{n_v}{n_a} = \frac{P_v}{P_a} = \frac{P_v}{P - P_v}; \quad w = \frac{P_v}{P - P_v} A = \frac{\phi P_{\text{sat}}}{P - \phi P_{\text{sat}}} A$$

Baldintza berdinetan (T, P)
3.2 ekuazioa

3.3. ekuazioa

Baldintza normaletan: $w_0 = \frac{\phi P_{\text{sat}}}{P - \phi P_{\text{sat}}} A_0$

$A_R = A_0 + w_0$ errekontzan erabilitako aire hezea (bn: P_0, T_0)

$$\frac{P V}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left\{ \begin{array}{l} V_0: \text{aire hezearen bolumena baldintza normaletan} \\ V: \text{airearen bolumena giro-baldintzatan} \end{array} \right.$$

BEROTZE-AHALMENA

ERREKUNTZA-BEROA (ΔH_c°) substantzia jakin baten errekontza osoan askatzen den beroa: $\Delta H_c^\circ < 0$ (kcal/kmol)

Baldintza estandarrik: 25 °C, 1 atm

BEROTZE-AHALMENA (BA): - (errekontza-beroa)

- Erregai solido eta likidoak (kcal/kg)
- Erregai gaseosoak (kcal/m³N)

$$\left. \begin{array}{l} \text{GBA: H}_2\text{O (l)} \\ \text{BBA: H}_2\text{O (v)} \end{array} \right\} \boxed{ \text{BBA} = \text{GBA} - \lambda_{\text{kondentsazio}} \frac{9[\text{H}] + w}{100} }$$

$\lambda_{\text{kondentsazio}}$ → 584 kcal/kg ur-lurrun (25°C) (Collieu, 1977)

Erregaiaren % H (hidrogenoa) eta % w (hezetasuna)

m { kg ur-lurrun/kg erregai
kg ur-lurrun/m³N erregai

Prozesu industrialak ⇒ **BBA** $T_h > T_{\text{ihintz}}$: H₂O (v) errekontza-gasetan

Errekontza-gasen tenperatura

* Ur-lurrunaren kondentsazio-beroa ez da aprobetxatzen

BEROTZE-AHALMENA

DETERMINAZIO ESPERIMENTALA

- **Ponpa kalorimetrikoa** → erregai solido/likidoak ($V=\text{konstantea}$)

Bero-balantzea

$$0 = m_{\text{ura}} c_{v, \text{ura}} (T_2 - T_1) + C_{\text{ponpa}} (T_2 - T_1) + m_{\text{erregai}} Q$$

↑
sistema isolatua: ez da berorik trukutzen ingurunearekin

m_{ura} : ponpa inguratzen duen ur-masa

$C_{v, \text{ura}}$: uraren bero espezifikoa = 1 kcal/kg.°C

T_2 : bukaerako tenperatura

T_1 : hasierako tenperatura

C_{ponpa} : ponparen bero-ahalmena

m_{erregai} : erregaiaren laginaren masa

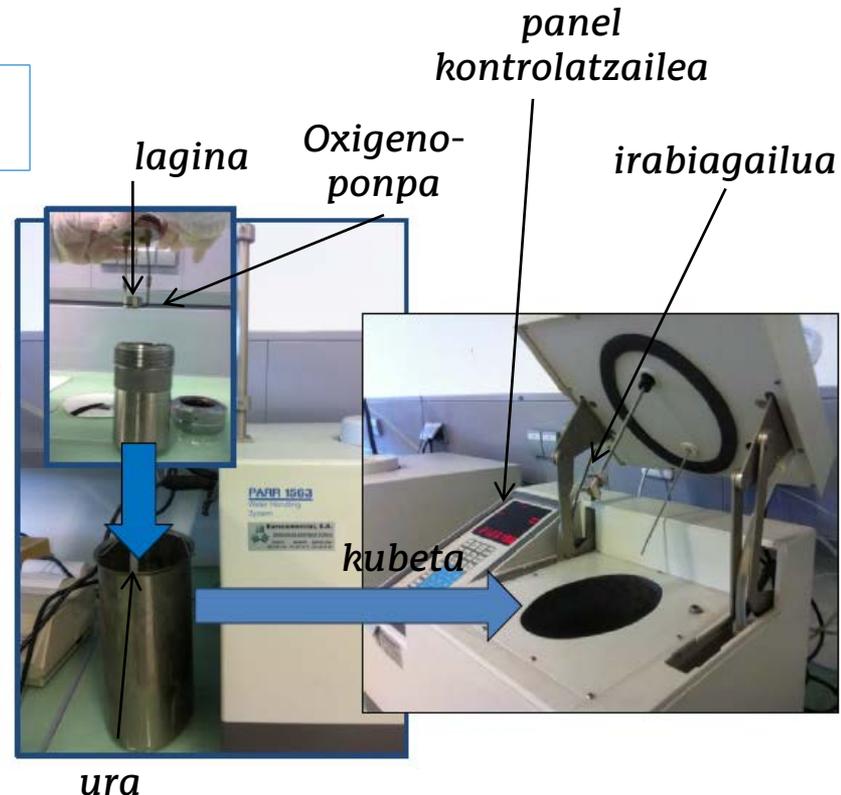
Q : errektuntza-beroa

$$\text{BBA} = -Q \text{ (kcal/kg erregai)}$$



lurruna — kondentsazioa —> ur likidoa

* Zuzenketa, H_2SO_4 , NO_x eta beste konposatu batzuk sortzeagatik



3.3. Irudia. Malher ponpa kalorimetrikoa. Argibide-bideoa. Egileek prestatutako errekturtsoa [1]

BEROTZE-AHALMENA

DETERMINAZIO ESPERIMENTALA

- **Kalorimetroa** → erregai gaseosoak (p =konstantea)

Bero-balantzea

$$0 = m_{\text{ura}} c_{p, \text{ura}} (T_2 - T_1) + C_{\text{kalorimetroa}} (T_2 - T_1) + V_{\text{erregai}} Q$$

↑
sistema isolatua: ez da berorik trukutzen ingurunearekin

m_{ura} : ponpa inguratzen duen ur-masa

$C_{p, \text{ura}}$: uraren bero espezifikoa = 1 kcal/kg·°C

T_2 : bukaerako tenperatura

T_1 : hasierako tenperatura

$C_{\text{kalorimetroa}}$: ponparen bero-ahalmena

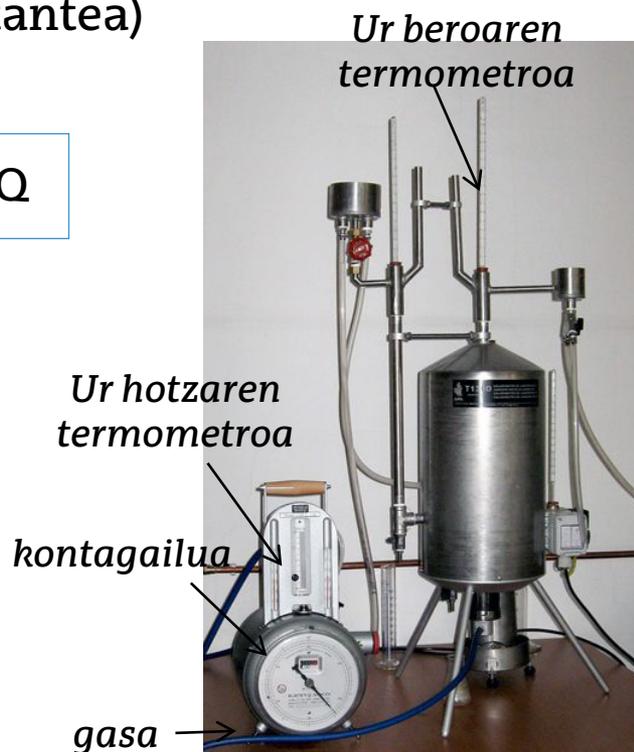
V_{erregai} : erregaiaren laginaren bolumena

Q : errektuntza-beroa

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

↓
lurruna — kondentsazioa —> ur likidoa

* Zuzenketa, H_2SO_4 , NO_x eta beste konposatu batzuk sortzeagatik



3.4. Irudia. Junkers kalorimetroa. Wikimedian argitaratutako irudia BY-SA 3.0 lizentziapean [2]

BEROTZE-AHALMENA

HESSen LEGEA

→ Erregai solido, likido eta gaseosoak (erregaiaren formula molekularra ezagututa)

“Edozein konposatu deskonposatzeko beharrezkoa den bero-kantitatea substantzia hura eratzean, hura eratzten duten elementuetatik abiatuta, askatzen den beroaren beridina da

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f (\text{produktuak}) - \sum \Delta H_f (\text{erreaktiboak})$$

↑
erreakzio-
entalpia

↑
formazio-
entalpia

✓ Erregai solido eta likidoak (kcal/kg)

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

✓ Erregai gaseosoak (kcal/m³N)

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

3.2. Taula. Formazio-beroa (ΔH_f°)(25°C, 1 atm). NIST webgunetik moldatua [3]

Substantzia	ΔH_f° (kcal/mol)
Metanoa, CH ₄ (g)	-17,89
Azetilenoa, C ₂ H ₂ (g)	54,30
Etanoa, C ₂ H ₆ (g)	-20,04
Propanoa, C ₃ H ₈ (g)	-24,82
Butanoa, 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

BEROTZE-AHALMENA

FORMULA ENPIRIKOAK

Erregai solidoak:

▪ **Dulong formula:**

$$\text{GBA} = 81(\%C) + 340 \left(\%H - \frac{\%O}{8} \right) + 22(\%S) \quad (\text{kcal/kg})$$

Erregai likidoak:

▪ **Petroliotik eratorritako erregaiak** → analisi elementaletik abiatuz

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

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

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

C%, H%, S%: erregaiaren duten % pisuan
d: erregaiaren dentsitatea 15 °C-an (kg/L)

▪ **Boie formulak:** formula molekular ezaguneko hidrokarburo-nahasteak.

CH_{2z} ezagututa ($2z = H/C$, erlazio molarra) analisi elementaletik:

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

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

BEROTZE-AHALMENA

ERREGAIAREN KONPOSIZIOTIK

Erregai gaseosoak:

- Konposizioa ezagututa:

$$BA = \sum_{i=1}^n y_i BA_i$$

y_i : i osagaiaren frakzio molarra

BA_i (GBA edo BBA): i osagaiaren berotze-ahalmena

3.3. Taula. Zenbait gasen goiko berotze-ahalmena (GBA) eta beheko berotzen-ahalmena (25°C, 1 atm) (kcal/m³N) (Pulgar Díaz, A. eta Olay Lorenzo, M.R., 2008)

Gasa	GBA	BBA
Hidrogenoa (H ₂)	3050	2570
Metanoa (CH ₄)	9530	8570
Etanoa (C ₂ H ₆)	16860	15390
Propanoa (C ₃ H ₈)	24350	22380
Butanoa (C ₄ H ₁₀)	32060	29560
Karbono monoxidoa (CO)	3030	3030

BERO ESPEZIFIKOA

BERO ESPEZIFIKOA (c) → substantzia jakin baten masa unitateari eman beharreko beroa haren tenperatura 1 °C-an handiagotzeko (kcal/kg °C, kcal/m³N °C...)

V=konstantean → c_v

p=konstantean → c_p (c)

*Bero espezifikoa tenperaturaren arabera da, oro har:

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

BERO-AHALMEN ESPEZIFIKOA (C) → substantzia jakin baten kuantitate jakinari egin beharreko bero-ekarpena haren tenperatura 1 °C-an handiagotzeko (kcal/°C, kcal/°C...)

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

GARRAREN TENPERATURA ADIABATIKOA

GARRAREN TENPERATURA ADIABATIKOA (T_A) → errekuntza jakin batean lor daitekeen tenperatura maximoa (esparru adiabatikoa kontuan hartuz)

Energia-balantzea: $Q_T = c_m \cdot V \cdot \Delta T = c_m \cdot V \cdot (T_A - 0)$

Q_T = errekuntzan emandako bero totala (kcal/kg erregai, kcal/m³N erregai)

c_m = errekuntza-gasen batezbesteko bero espezifikoa (kcal/m³N °C)

V = sortutako errekuntza-gasen bolumena (m³N errekuntza-gas/kg erregai, m³N errekuntza-gas/m³N erregai)

T_A = tenperatura adiabatikoa (°C) (abiapuntua: $T_0 = 0$ °C)

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

$$Q_T = Q_C + Q_A + Q_F$$

Q_C = errekuntzan askatutako beroa (erregaiaren GBA)

Q_A = errekuntza-airearen bero sentikorra (aldez aurretik berotzen bada)

Q_F = erregaiaren bero sentikorra (aldez aurretik berotzen bada)

$c_m \cdot V$ $c_M = f(T)$, V = **errekuntza osoaren** errekuntza-gasen bolumena

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

GARRAREN TENPERATURA ADIABATIKOA

3.4. Taula. Zenbait gasen bero espezifikoak presio konstantean (kcal/m³N °C), 25°C eta 1400 °C tenperatura tartean. Velasco Hurtado, C. J. webgunetik moldatua [4]

Gasa	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 lehorra	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

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

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

T_A-aren balioa handiagotzeko (errekuntza osoa eta c_m =kte suposatuz):

- ✓ Q_c : berotze-ahalmen handiko erregaiak erabili
- ✓ Q_A: errekuntzarako airea aldez aurretik berotu
- ✓ Q_F: erregaia aldez aurretik berotu
- ✓ V, n: airea oxigenoan aberastu

ERREKUNTZA-GASEN TENPERATURA ETA ETEKIN PIROMETRIKOA

ETEKIN PIROMETRIKOA (η_p) \rightarrow garraren tenperatura errealaren (T_{LL}) eta tenperatura adiabatikoaren (T_A) arteko erlazioa, errektuntzaren baldintzak berdinetan

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

Hauen araberakoa: {
 - Errekuntza-ganbera
 - Erregai-mota

Arrazoiak: {
 - Erradiazio-galerak ingurunera
 - Disoziazio-erreakzioak (endotermikoak) $T > 1500$ °C denean:
 $CO_2 + Q_1 \leftrightarrow CO + \frac{1}{2} O_2$, $H_2O + Q_2 \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$

ERREKUNTZA-GASEN TENPERATURA (T_h) \rightarrow errektuntza-gasek, keek, duten tenperatura

Energia-balantzea \rightarrow $Q_h = c_{hi} V_i \cdot T_h$

T_h -ren balioa txikiagotzeko:

- ✓ Karga aldeaz aurretik berotu (airea edo erregaia)
- ✓ Ur-lurrina ekoiztu