

Capítulo 15

Procesos de combustión: características

Procesos de combustión

Tal vez el proceso térmico de mayor interés práctico por su escala de utilización mundial, siendo a la vez muy fácil de realizar y muy difícil de estudiar, sea el proceso de reacción química exotérmica automantenida por conducción de calor y difusión de especies, conocido como combustión.

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 \approx 80% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de energía se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural. Y no sólo es importante el estudio de la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos. Además, cada vez va siendo más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

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. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (p.e. el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio metastable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se autopropague, normalmente formando un frente luminoso (llama). 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).

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

- la Termodinámica, que enseña 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 enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

Además, la simulación numérica en ordenador es muy difícil por los órdenes de magnitud tan dispares de las variables y las múltiples escalas espacio-temporales que aparecen, y la experimentación a alta temperatura en regiones submilimétricas móviles todavía es más complicada.

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). En este capítulo se da una descripción de toda esta fenomenología, y en el capítulo siguiente se analizan algunos modelos teóricos elementales que, pese a su simplicidad, enseñan a comprender y no sólo a conocer los complicados procesos reales de combustión. Estos modelos tratan de ser el nexo entre las ciencias básicas y los equipos prácticos de combustión.

Como es tan extenso y variado el campo de fenómenos y ciencias involucrados, y para no repetir su presentación aquí, conviene repasar dónde se puede encontrar esta información adicional en esta obra. En cuanto a la fenomenología de los procesos de combustión, muchos de los conocimientos descriptivos con ella relacionados se ven en el Cap. 19 al hablar de la problemática de la utilización de la energía, características de los recursos energéticos, conversión de la energía, energías no convencionales, conversión directa de la energía; y algunos otros en el Cap. 17 al tratar de la producción de trabajo al eje o de cantidad de movimiento (propulsión) en las máquinas térmicas (pues no en vano en ellas se quema más de la mitad de todo el combustible utilizado en el mundo; el resto se quema en hogares para

la generación de calor sin su posterior transformación a potencia mecánica), y en el Cap. 14 se analizó la problemática de las cámaras de combustión en cuanto a la transmisión de calor se refiere.

Otras aplicaciones de la combustión, como la de producir altas temperaturas para iluminación o proceso de materiales, y su competencia con otros sistemas de generación de altas temperaturas (p.e. por resistencia eléctrica o por arco), se han visto también al hablar de los Hornos en el Cap. 14, o pueden comprenderse con ayuda de los apartados que siguen y de los que tratan de la Radiación en el Cap. 13.

En cuanto a las ciencias utilizadas en el modelizado de los procesos de combustión, los conceptos básicos sobre tipos de reacciones (interacciones físicas, químicas y nucleares), y termodinámica de las reacciones químicas (grado de reacción, velocidad de reacción, afinidad, reacciones múltiples y acopladas, energía y exergía de las reacciones, viabilidad, equilibrio y estabilidad), ya se han visto en el Cap. 9. Entre los Cap. 11, 12 y 13 se ha cubierto el análisis básico de los procesos de transporte de calor y de masa, en especial la conducción y convección térmica, la difusión gaseosa, la difusión a través de una interfase líquida (flujo de Stefan, vaporización de gotas) y la difusión en capa de cortadura y en chorro laminar.

De todo lo que antecede se desprende que el enfoque de la enseñanza de la combustión admite muy distintos puntos de vista. El que se sigue aquí es el de proceder, antes del análisis en profundidad de los procesos de combustión, que es el objetivo prioritario y será tratado en el siguiente capítulo, a dar una descripción fenomenológica, introducir la nomenclatura, y categorizar (aunque sea desde un punto de vista meramente descriptivo) la influencia de los diversos aspectos que entran en juego: características del medio reactivo, del proceso de combustión propiamente dicho, de las llamas, de los productos liberados, etc.

Características del medio reactivo: combustibles, comburentes y dosado

Hay que empezar reconociendo que cualquier reacción natural (que, según se vio en el Cap. 9, obliga a que $dG/d\xi < 0$ en una atmósfera estable infinita) puede adquirir, bajo ciertas condiciones de contorno (temperatura, presión, composición, catalizadores), el aspecto de una combustión, es decir, generar energía térmica y especies activas a tal velocidad que la reacción se autopropague (incluso con emisión luminosa, si las temperaturas son altas o las especies activas quimiluminiscentes). Sin embargo, las reacciones típicas de combustión suelen tener lugar entre los combustibles fósiles (materia orgánica descompuesta durante eras geológicas) y el oxígeno del aire.

En la propulsión de cohetes se utilizan combustibles y oxidantes especiales. En los de líquidos suele usarse hidrógeno y oxígeno líquidos (a temperaturas criogénicas), o queroseno y oxígeno líquido, o dimetil-hidracina ($\text{NH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). En los de propulsante sólido se usan conglomerados de doble base (combustible y oxidante unidos), como el perclorato amónico (NH_4ClO_4). Estos combustibles no detonan (véase más adelante) aunque se haga pasar una onda de choque a su través (eso sí, pueden hacer 'explotar' un recipiente cerrado). Del mismo tipo es la pólvora (una mezcla de nitrato sódico o potásico con azufre y carbón), que prácticamente ya no se usa más que en pirotecnia.

Existen otras sustancias (llamadas explosivos) que sí son capaces de detonar, clasificándose en explosivos primarios (fulminatos) si basta con una fricción, chispa, llama o calentamiento para que aparezca la onda detonante, y explosivos secundarios (compuestos con nitrocelulosa, nitroglicerina, trinitrotolueno, nitrato amónico, etc) si es necesario hacer pasar una onda de choque para que detonen; estos últimos suelen arder simplemente si no son excitados con onda de choque, y al calentarlos se descomponen en lugar de detonar (aunque bajo ciertas condiciones pueden detonar directamente).

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, panchas, etc).
- 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 moderno¹, conteniendo principalmente H₂ y CH₄). En el futuro se podría generar 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).

En los carbones es importante la granulometría y el contenido en humedad y cenizas. El fuelóleo hay que precalentarlo para que fluya bien y se atomice mejor. En ambos casos, el

1. La sustitución del gas ciudad de hulla por gas ciudad de nafta en Madrid tuvo lugar en 1962.

contenido de azufre puede hacer inservible el combustible, por los problemas de contaminación. El manejo de los GLP requiere depósitos a presión y es caro, y al ser su densidad mayor que la del aire requieren ventilación de seguridad, aunque su uso es muy limpio y no contamina. El gas natural no es cómodo de almacenar (depósitos criogénicos) y hay que canalizarlo (gran coste de infraestructura).

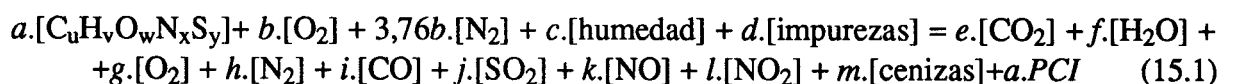
La entalpía estándar de combustión se mide en un calorímetro: para sólidos se usa la bomba de Malher (donde se quema 1 gramo de combustible en oxígeno puro a 2 MPa) y para líquidos y gases se usa el calorímetro de Junker (ver Calorimetría en Cap. 21). Suele hablarse de poder calorífico superior e inferior (*PCS* y *PCI*), refiriéndose a si se contabiliza o no la entalpía estándar de vaporización del agua producida; siempre será $PCS = PCI + 2442m_{H_2O}/m_{comb}$ kJ/kg = $PCI + 41,4n_{H_2O}/n_{comb}$ kJ/mol, siendo m_{H_2O}/m_{comb} y n_{H_2O}/n_{comb} la masa y cantidad de sustancia de agua producida por unidad de masa o de cantidad de sustancia de combustible (ver Cap. 9).

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 $0,21O_2+0,79N_2$, 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 .

Las mezclas combustible/comburente pueden prepararse previamente (gases premezclados) o ir generándose a medida que avanza la combustión (gases difundándose o líquidos y sólidos evaporándose). Desde la más remota antigüedad, la combustión ha sido de esta segunda forma (de difusión), y sólo recientemente (Bunsen, 1855) se viene utilizando la de premezcla. Se llama dosado a las proporciones en que se prepara o realiza la mezcla.

Como sistema reactante típico se suele considerar el CH_4 /aire por su importancia práctica (gas natural), aunque existen otros sistemas conceptualmente más simples: la descomposición del O_3 , la del N_2O_2 , el sistema CO/O_2 , el H_2/Cl_2 , el H_2/O_2 , la descomposición de la hidracina (N_2H_4), etc. La descomposición explosiva del acetileno ($C_2H_2=2C+H_2$) es complicada de analizar, por la aparición de partículas sólidas.

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), aunque si no se sabe la estructura molecular se refiere todo a un kilo de combustible, y para gases se usan valores molares o volumétricos indistintamente. Las constantes a, b, \dots, m , dependen de las condiciones iniciales y finales, y como la relación (15.1) es indiferente frente a una constante multiplicativa, suele tomarse $a = 1$ (por mol de combustible), o bien $e + f + g + h + i + j + k + l = 1$ (por mol de productos gaseosos). Aunque en los combustibles líquidos y gaseosos la humedad y cenizas son despreciables, el carbón normal suele tener $\approx 5\%$ en peso de humedad y hasta un 10% de cenizas.

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 qué proporciones relativas cambia la composición, y tan estequiométrica es $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ como $\text{C} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}$. Por último, se llama combustión completa a la que sólo daría como productos CO_2 y H_2O y el oxidante y materia inerte sobrantes.

Al cociente $A \equiv b/(0,21a)$ en (15.1) se le llama relación aire/combustible. Es fácil ver que el aire teórico A_o necesario para la combustión completa de un combustible $\text{C}_u\text{H}_v\text{O}_w\text{N}_x\text{S}_y$ será $A_o = (u + v/4 - w/2 + y)/0,21$ en valores molares o volumétricos.

Se observa en (15.1) que se ha previsto la reacción con exceso de aire (saldría oxígeno con los gases de escape), pero puede parecer que no se ha contemplado el caso de exceso de combustible pues no aparece entre las posibles sustancias a la salida; en realidad, las moléculas de los combustibles típicos son tan inestables a alta temperatura que, aun en el caso de estar en exceso y no haber oxígeno suficiente para quemarlas todas (si $A < 5$ en muchos casos ni siquiera puede encenderse), las demás se descomponen por pirólisis, dando como productos sustancias no totalmente oxidadas, que se suelen denominar 'inquemados' (CO , hollín, aldehidos, etc). El hollín es polvo (tamaños del orden de 10^{-8} a 10^{-5} m) de composición porcentual empírica C_8H o similar.

La relación (15.1) se llama en general relación de mezcla, y cuando los reactivos están en las proporciones justas en las que se combinan para formar los compuestos se llama relación estequiométrica. En este último caso, a la relación aire/combustible se le llama simplemente aire teórico o estequiométrico, A_o . Por ejemplo, en la reacción $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, la estequiometría es 1 mol O_2 /mol C , o bien 2,7 kg O_2 /kg C , o bien 4,8 mol aire /mol C , o bien 11,6 kg aire /kg C ; a veces se utilizan sus inversos.

Se puede medir el dosado o riqueza de la mezcla mediante alguna de las siguientes variables:

- Relación aire/combustible, A , o combustible/aire $1/A$, que existe globalmente debido a las condiciones iniciales (premezcla) o de contorno (chorros de alimentación). Puede darse en relación molar, volumétrica o másica, y, aunque es adimensional, el valor numérico dependerá de la magnitud utilizada.
- Riqueza, $\phi \equiv A_o/A$, definida como el cociente entre la relación combustible/aire real y la estequiométrica; si $\phi > 1$ se llama mezcla rica y si $\phi < 1$ mezcla pobre. La riqueza también es llamada a veces relación de equivalencia, y su valor numérico es el mismo tanto en base molar como volumétrica o másica.
- Exceso de aire, $e \equiv 1/\phi - 1 = A/A_o - 1$, relativo al aire estequiométrico. A veces se habla de tasa de aireación ($1 + e = A/A_o$).

La potencia máxima de los motores Otto se consigue para riquezas de 1,05 a 1,10 (aunque en ralentí la riqueza es mucho mayor), la de los Diesel tiene lugar entre 0,4 y 0,5, y las de las turbinas de gas entre 0,20 y 0,25, pues, aunque la combustión se realiza con una mezcla primaria más rica, es necesario añadir aire secundario para enfriar los gases hasta el límite metalúrgico de la turbina.

Para calderas y hornos es más corriente hablar en términos del exceso de aire, e , que varía de 0,1 a 0,4 según los casos. Al aumentar e se consigue disminuir la contaminación, pero el rendimiento también baja (Fig. 15.1) porque aumenta el caudal de humos y disminuye la temperatura máxima.

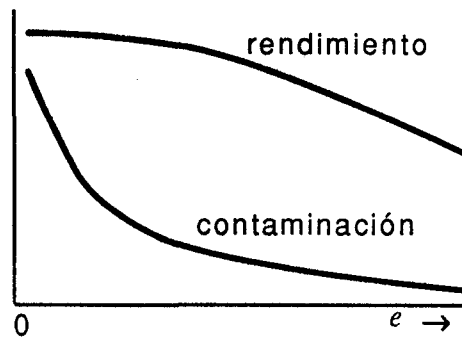


Fig. 15.1. Variación del rendimiento energético y de la contaminación global en función del exceso de aire e en calderas y hornos.

En las instalaciones muy grandes (>100 MW) se instalan sofisticados sistemas de regulación y control para conseguir trabajar con excesos de aire de 0,02 a 0,05 sin sobrepasar el umbral de contaminación permitido (si el control no es fino, las fluctuaciones de riqueza en ese entorno produciría una gran contaminación).

En algunas aplicaciones no térmicas de la combustión, como cuando se quiere generar gas de agua ($\text{CO} + \text{H}_2$) a partir de carbón, o acetileno a partir de gas natural, la riqueza puede ser de 3 ó 4.

Características de la combustión

Se consideran aquí las características de la reacción de combustión, dejando aparte los procesos que conducen a las condiciones iniciales (dosado) y los que tiene lugar con los productos de la combustión. La característica más sobresaliente de la reacción de combustión es la aparición de una llama visible, y posteriormente se describirán las características propias de las llamas.

La aparición de una llama es tan representativa que, aun a pesar de reconocer la existencia de llamas invisibles, de llamas frías, de llamas mortecinas (la de un cigarrillo, la de las ascuas), etc., se puede restringir el estudio de la combustión a los procesos con llama, dejando los otros procesos de oxidación exotérmica antes mencionados para un análisis más general de procesos reactivos. Un ejemplo cercano y muy instructivo de estos procesos de oxidación exotérmica (combustión sin llama) lo constituyen las estufas catalíticas², donde un flujo de butano (la combustión catalítica de otros hidrocarburos no está tan desarrollada) es dirigido a una matriz porosa (p.e. de alúmina) donde se encuentra el catalizador (p.e. platino) a la que también llega aire ambiente; si el catalizador está frío no hay reacción, pero basta con que se caliente la matriz hasta unos 500 K (aunque la temperatura de funcionamiento normal es de unos 750 K) para que la mayor parte del butano reaccione con el oxígeno en la superficie del

2. La pequeña llama piloto en estas estufas es para el encendido y por razones de seguridad.

catalizador y genere calor suficiente para mantener la matriz caliente frente a las pérdidas de calor al ambiente (que dicho sea de paso, es el objetivo de la estufa). Como no se alcanzan altas temperaturas, no se ve la emisión de radiación (lo cual es un inconveniente psicológico de este tipo de estufas), y parte del butano no llega a reaccionar, detectándose típicamente una concentración del 5% en los gases de salida, que puede llegar al 10% al cabo de unos años de funcionamiento (los catalizadores envejecen).

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).

De hecho, relativo a este último punto, la simple presencia de un sólido en las proximidades de una llama altera fuertemente el equilibrio térmico y de especies activas, estabilizando la posición de la llama o llegando a apagarla.

No es corriente que al poner simplemente en contacto el combustible y el oxidante se produzca la reacción (con dimetil-hidracina y tetróxido de dinitrógeno sí hay combustión espontánea). Por ejemplo, la experiencia enseña que una mezcla CH_4/aire en condiciones normales ($T_{amb} = 288 \text{ K}$ y $p_{amb} = 10^5 \text{ Pa}$) está en equilibrio (metastable), es decir, su T , p y μ_i son uniformes y no se observa evolucionar ni aun en presencia de las pequeñas perturbaciones incontroladas (pequeños golpes y otras ondas acústicas, iluminación, etc). Sin embargo, si la perturbación aumenta (basta una chispa de 1 mJ) puede desencadenarse la reacción, inflamándose la mezcla y evolucionando hasta otro estado de equilibrio de mayor entropía del universo, mucho más estable que el inicial (se necesitarían perturbaciones gigantescas para hacerle saltar a otro estado de todavía mayor entropía, p.e. una reacción nuclear).

Una de las perturbaciones que hace inflamarse la mezcla es la elevación de temperatura. Si se calienta uniformemente una mezcla CH_4/aire bajo ciertas condiciones de composición, presión y tamaño ($>2,5 \text{ mm}$), al llegar a unos 850 K (825 K para CH_4/O_2), se inflama de repente toda la mezcla (no se observa un frente de llama, y se denomina autoinflamación o autoignición) tras un breve retraso o tiempo de retardo proporcional a $\exp(T_a/T)/p^{1/2}$, siendo T_a una temperatura característica ($\approx 10^4 \text{ K}$), y se consume en un tiempo todavía menor. Esta $T_{autoinfl}$ varía poco con la composición y la presión, excepto cerca de los límites de ignición normal (p.e., $T=850 \text{ K}$ para $\text{CH}_4/\text{aire} > 0,05$, pero $T=950 \text{ K}$ para $\text{CH}_4/\text{aire} = 0,03$ y $T=1300 \text{ K}$ para $\text{CH}_4/\text{aire} = 0,005$).

Otra perturbación que hace arder la mezcla es la deposición local de suficiente energía (p.e. chispa). Si la concentración de metano en la mezcla metano/aire está en el rango $[0,05...0,15]$ (o en el rango $[0,05...0,60]$ para mezclas metano/oxígeno), y se provoca localmente una reacción (se llama ignición), ésta es capaz de mantenerse, propagándose como un frente

nítido (llama) a través de la mezcla en todas direcciones a una velocidad, llamada velocidad de quemado, V_q , o de deflagración laminar (y que depende mucho de la composición de la mezcla, algo menos de la configuración y muy poco de la temperatura inicial, y que en este caso puede alcanzar valores máximos de 0,45 m/s para CH_4/aire y 5 m/s para CH_4/O_2 . Fuera de estos límites de ignición (o límites de inflamabilidad), la deposición local de energía hace arder localmente la mezcla, pero no es capaz de propagarse (ocurre como en la mayoría de las reacciones químicas: localmente tiene lugar la reacción, pero la liberación de energía y de radicales no es suficiente para mantener una onda sin desvanecerse). En la Fig. 15.2 se muestran los límites de ignición de las mezclas $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Se comprende que en la práctica corriente el único valor de interés para la seguridad es el límite de ignición pobre en aire, LIP , ya que para mezclas demasiado ricas siempre puede haber una entrada incontrolada de aire. Le Chatelier (1898) propuso una regla para estimar el LIP de una mezcla: $LIP_m = 1/\sum(x_i/LIP_i)$, siendo x_i las fracciones molares de las especies combustibles (el resto no se contabiliza); los LIP son fracciones molares.

Los límites de ignición varían poco con la presión, aunque a presiones bajas se va estrechando el rango hasta hacerse ininflamable la mezcla (p.e. por debajo de 10 kPa no se puede quemar ninguna mezcla de CH_4/aire)

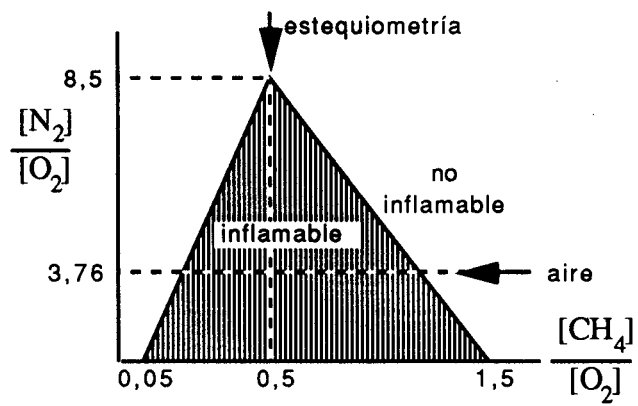


Fig. 15.2. Límites de ignición de las mezclas $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

En la combustión del gasóleo en los motores Diesel, la cual tiene lugar principalmente por autoinflamación al entrar aquél en contacto con el aire caliente comprimido, interesa que el retardo en la autoinflamación sea lo más pequeño posible para poder conseguir altos regímenes del motor. Por el contrario, en la combustión de la gasolina en los motores Otto, la cual tiene lugar por propagación de una ignición local en una mezcla reactiva, es necesario que el retraso en la autoinflamación sea mayor que el tiempo que tarda en propagarse la llama, para que la mezcla fresca que va calentándose y comprimiéndose no llegue a inflamarse antes de la llegada del frente de llama. Por otra parte, en los mecheros no importa el tiempo de retardo por ser estacionario, y lo fundamental es que se establezca la llama.

Para un combustible condensado en presencia de una atmósfera comburente no tienen sentido ni el fenómeno de autoinflamación (sólo se autoinflamarían los combustibles compuestos, por descomposición fuertemente exotérmica) ni el de ignición antedicho, sino el de ignición de sus vapores, que se determina como la temperatura a la que hay que calentar un

combustible condensado, en presencia de una atmósfera infinita de aire en calma (aunque habrá convección natural por flotabilidad), para que los vapores generados lleguen a dar una mezcla inflamable por ignición (es decir, una riqueza del orden de la mitad de la estequiométrica). Se le llama temperatura de ignición o de punto de destello (*flash-point*), aunque la nomenclatura no es universal (ni es esencial, puesto que al decir de qué sustancia se está hablando ya se ve si se trata de una mezcla previa o no).

Aunque en la autoinflamación es difícil precisar si se genera movimiento macroscópico o no, la ignición local se ve claramente que da lugar a un movimiento macroscópico del fluido (aparte del movimiento de la llama) por dilatación térmica, aunque el estado inicial sea de reposo. Las enormes dilataciones a que dan lugar los grandes saltos de temperatura hacen que el movimiento esté muy influido por los efectos de flotabilidad.

La combustión de una mezcla puede ser casi-instantánea (sin propagación de llama, como en la autoinflamación), o con propagación de llama, cuya velocidad puede ser subsónica (deflagración) o supersónica (detonación), como ya se vio en el Cap. 5, dependiendo de las condiciones iniciales y de contorno. La Tabla 15.1 da una idea de las diferencias cualitativas entre ambos fenómenos.

Tabla 15.1. Comparación de las características de las llamas normales (de deflagración) con las ondas de detonación (' u ' es la velocidad del fluido normal a la onda y ' a ' la del sonido; u/a es el número de Mach).

<u>Variables</u>	<u>Deflagración</u>	<u>Detonación</u>
u_1/a_1	0,0001 a 0,03	5 a 10
u_2/u_1	4 a 6	0,4 a 0,7
p_2/p_1	0,98	13 a 55
T_2/T_1	4 a 16	8 a 20
ρ_2/ρ_1	0,06 a 0,25	1,7 a 2,6

La extinción de un proceso de combustión puede producirse por cambio de composición (que algún reactivo se agote, que se inunde con materia inerte, que se añadan inhibidores), por disminución de temperatura (no coincide con el límite de autoinflamación, sino que hay histéresis), por variaciones de presión (bajándola mucho se retrasan los choques moleculares y aumentándola mucho se promocionan otros choques disipativos), o por disminución de tamaño del sistema (por debajo de unos milímetros no puede avanzar la reacción, y se utilizan orificios pequeños o mallas metálicas como barreras antillama).

La combustión, incluso cuando el combustible está en forma condensada, suele tener lugar en fase gaseosa debido a las altas temperaturas (que vaporizan el combustible condensado). Sin embargo, hay algunas excepciones, como la combustión de metales (Mg y Al) y la del propio carbón, donde parte del proceso tiene lugar directamente en los átomos superficiales de la red del sólido (combustión heterogénea), ya que en realidad, la combustión del carbón es un proceso mixto, pues no se trata de carbono puro sino que el carbón tiene muchos componentes volátiles ($\approx 50\%$), y además, y sobre todo a temperaturas bajas, la combustión heterogénea del carbono da CO que a su vez sufre una combustión homogénea en fase gaseosa.

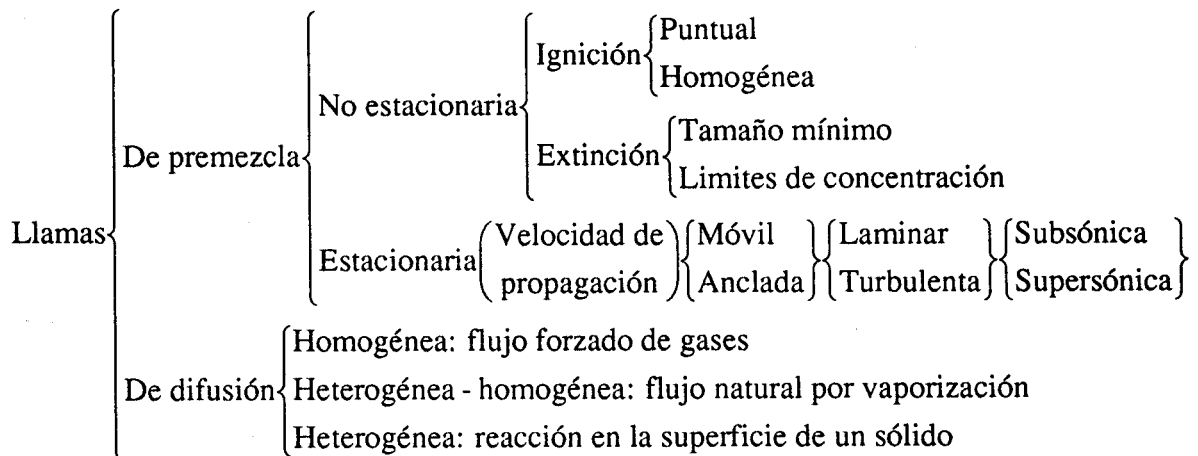
En la combustión de sólidos y líquidos, al soplar un poco se aviva el proceso por aporte de oxígeno, pero al soplar mucho se puede apagar por exceso de enfriamiento o barrido de especies activas. También es importante la formación de la capa de óxido en la combustión de metales; el Fe no puede arder en aire (excepto si está pulverizado, como en las chispas de fragua) y sí que arde en oxígeno puro (como se hace en las acerías), ya que en el primer caso la temperatura de combustión adiabática es menor que la de fusión del óxido. El intercambio radiativo es muy importante en la combustión de sólidos debido a su alta emisividad; prueba de ello es lo difícil que resulta encender una madera sola (conviene rodearla de otras superficies sólidas que re-radien calor, eso sí, dejando resquicios suficientes para una ventilación adecuada). Puede pensarse que todo el mundo sabe cómo hacer fuego, cómo mantenerlo y cómo apagarlo, pero si se trata de hacer fuego sin el auxilio de una cerilla o un mechero, enseguida se da uno cuenta de que eso sigue siendo un arte de exploradores.

En general, los parámetros que interesa controlar en un proceso de combustión son:

- Eficiencia: que se quemé completamente y se libere toda la exergía.
- Intensidad: que la potencia liberada por unidad de volumen del reactor sea grande.
- Estabilidad: que no se apague con las fluctuaciones normales en T , p , x_i y otros 'ruidos'.
- Contaminación: que no produzca inquemados (CO, hollín, aldehidos), ni óxidos de alta temperatura (NO_x), ni óxidos de impurezas (SO_2).

Características de las llamas

La llama es el frente de reacción, una estrecha zona (de espesor < 1 mm) en donde tiene lugar la descomposición y recombinación molecular, presentando las concentraciones y la temperatura gradientes enormes (p.e. de 300 K a 3000 K, y de 0 a 1 las fracciones molares). Las llamas se pueden clasificar por el tipo de mezcla de los reactivos, por el tipo de flujo, por su posición relativa a las paredes (anclada, libre), por el tipo de combustible, por la granulometría del combustible condensado, etc. A continuación se presenta un esquema de clasificación.



Los reactantes pueden llegar, o bien previamente mezclados por un mismo lado de la llama (llama de premezcla) y los productos salir por el otro lado, o bien separados cada uno por un

lado de la llama (llama de difusión), saliendo los productos también por difusión por ambos lados.

En las llamas de gases premezclados la cinética química es el mecanismo dominante, el cual controla la velocidad de propagación y los límites de ignición. La combustión es más intensa y eficiente que en las de difusión, es decir, se consigue más potencia térmica, y se generan menos contaminantes. El color de la llama suele ser azulado, debido a la emisión luminiscente de algunos radicales activos. La velocidad de la llama varía mucho con la composición, y es máxima para riquezas algo superiores a la estequiométrica (precisamente cuando la temperatura de combustión adiabática es máxima).

En las llamas de difusión (de chorros de gas o de vaporización de sólidos o líquidos) es la difusión de especies el mecanismo dominante. Estas llamas no presentan características propias como velocidad de propagación, espesor de llama, límites de ignición, etc. El rango de velocidades en que puede arder es mucho más extenso, son de un color amarillento (al ser peor la combustión se forma más hollín, que emite más radiación como cuerpo negro), son mucho más voluminosas para una misma potencia térmica, y son más seguras, al no formarse mezcla reactiva hasta la salida del inyector.

La formación de hollín se explica por la gran diferencia de difusividades entre el hidrógeno y los demás productos de la descomposición térmica del combustible (hidrocarburo) en el interior de la llama (envoltura delgada donde la mezcla alcanza la estequiometría). Ello produce una fuga de hidrógeno y hace que aumente la concentración de moléculas ricas en carbono, produciéndose una sublimación inversa que les hace agregarse formando núcleos sólidos de fórmula ponderal media C_8H .

Cuando se inyectan los reactivos en un quemador, el movimiento creado puede ser de tipo laminar o turbulento, y ello modifica grandemente el desarrollo de la combustión. En régimen turbulento ($Re > 4000$) el transporte de calor y masa es mucho más efectivo, la llama es más corta y su forma es fluctuante y se genera ruido, pero lo principal es que la velocidad de quemado es mucho mayor porque el frente de llama tiene mucha mayor superficie y además dentro del espesor de la llama el transporte es más efectivo, lo cual tiene una enorme importancia práctica (p.e. la combustión en un motor de automoción con cámaras de 10 cm de diámetro dura $< 10^{-3}$ s, mientras que si la propagación fuese laminar duraría $> 10^{-1}$ s).

Las llamas de difusión son muy estables (soportan grandes perturbaciones sin desaparecer); en cambio las llamas de premezcla tienen unos límites de estabilidad estrechos. En la estabilidad de llamas laminares de premezcla se pueden distinguir los fenómenos que producen variaciones en la velocidad de la llama (llamas inclinadas en un bunsen, retroceso de llama, despegue de llama, aparición de la turbulencia), de los fenómenos que posibilitan o no su propagación (la difusión en el seno del gas da lugar a los límites de ignición, y la difusión hacia las paredes a las distancias de congelación).

En la Fig. 15.3 se muestra un diagrama de estabilidad para la llama de premezcla butano/aire en un mechero bunsen. En ella puede observarse que una llama muy pobre (con menos del 1,8% de butano) no ardería; que una mezcla casi estequiométrica (con 3% de butano) tendría

un estrecho margen de caudales estables (entre el límite de reentrada y el de despegue de la llama), y que una mezcla muy rica, la cual daría lugar a una llama de difusión, puede quedar estabilizada anclada al borde del mechero o despegada a una cierta distancia del mechero (aunque estas llamas levitantes son más inestables), dependiendo del caudal, presentándose una cierta histéresis en la transición.

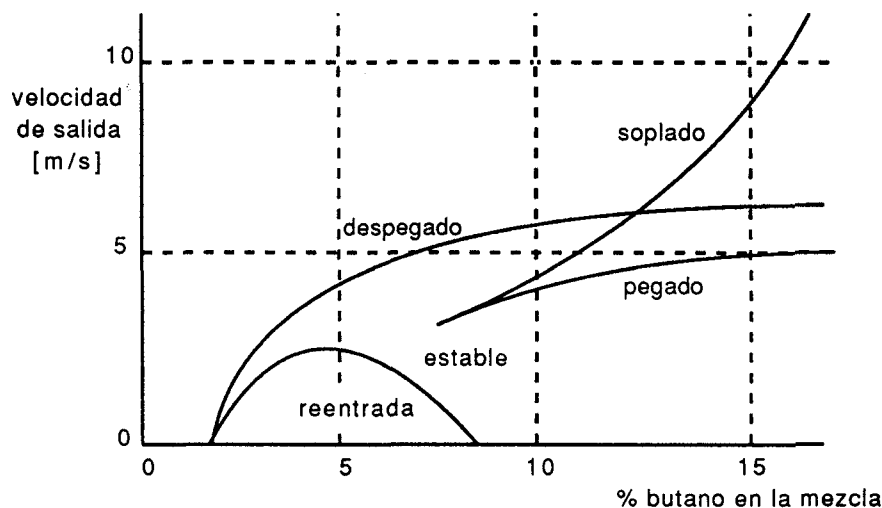
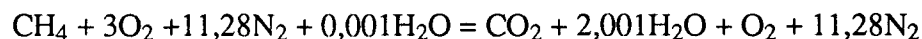


Fig. 15.3. Regiones de estabilidad de la llama de premezcla butano/aire en un mechero bunsen en atmósfera de aire (para mezclas ricas la llama será de difusión).

Características de los gases de escape

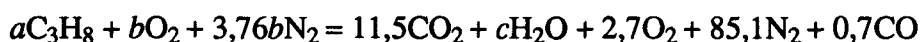
Los gases de escape (detrás de la llama o a la salida de la cámara) en la combustión de hidrocarburos con suficiente aire están compuestos de los productos de la combustión (principalmente CO_2 y H_2O), del oxígeno sobrante y de los gases inertes. Si sólo se contemplan concentraciones $>1\%$, para $T < 2200 \text{ K}$ basta considerar esos productos; para $T > 2200 \text{ K}$ se necesita añadir a esos productos CO , H_2 y OH ; para $T > 2400 \text{ K}$ se necesita añadir además H y O ; para $T > 3000 \text{ K}$ se necesita añadir además NO , y para $T > 3500 \text{ K}$ también N . Si existen paredes próximas a la zona de combustión (p.e. en los motores alternativos), al no poder propagarse la llama hasta la pared, en los gases de escape aparecerán productos inquemados (en general, parcialmente pirolizados).

Al enfriarse los gases de escape, el vapor de agua puede condensar y acelerar los procesos de corrosión, particularmente si el combustible contiene algo de azufre, pues se formaría ácido sulfúrico. Por ejemplo, sea la combustión completa de metano con 150% de aire teórico que entra a 298 K , 100 kPa y 50% de humedad relativa. El balance molar global sería:



ya que la estequiometría es $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ y el 50% de humedad del aire ambiente equivale a $0,005 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{aire seco}}$ y por tanto $x_{\text{H}_2\text{O}}=0,008$ y $x_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{O}_2}=0,0004$ a la entrada. A la salida se ve que la fracción molar de agua es $2,001/(1+2,001+1+11,28)=0,13$, que corresponde a $0,094 \text{ kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{productos}}$ y por tanto a una temperatura de rocío de 51 °C (a 100 kPa).

El análisis de los gases de escape ilustra mucho sobre la combustión. Normalmente el análisis se hace en base seca, es decir, una vez eliminado el vapor de agua, como en el aparato de Orsat, donde una muestra de gases de escape (a presión y temperatura ambiente) de la que se ha extraído el agua, se pasa por absorbedores de CO_2 , O_2 y CO (se supone que el resto es N_2), midiéndose en cada paso la variación de volumen. Suponiendo que la humedad atmosférica no influya apreciablemente (como se ha visto más arriba), el balance atómico permite conocer la riqueza usada y el contenido de vapor de agua en los productos; p.e., si se sabe que arde propano en aire dando unos productos de composición 11,5% de CO_2 , 2,7% de O_2 y 0,7% de CO (de N_2 sería $100-11,5-2,7-0,7=85,1$), el balance molar será:



y el balance de tres de las entidades C, H, O y N permite determinar a , b y c (la cuarta ecuación indicaría la precisión de la medida, que es redundante, pues hubiera bastado con medir el CO_2 y el CO). La riqueza que se deduciría en este ejemplo es de 0,9. Nótese que la ecuación extra no puede servir para calcular la humedad del aire usado en la combustión (se necesitaría saber la humedad a la salida). El balance de CO_2 enseña que la riqueza es aproximadamente igual a la relación entre la proporción de CO_2 real (en los productos secos) y la que habría estequiométricamente, si la combustión fuese completa.

Los contaminantes principales de los gases de escape son: CO , otros gases parcialmente oxidados, NO_x (NO y NO_2) y hollín, a los que hay que añadir SO_2 , y cenizas, según el combustible, y algún otro si se han usado aditivos (p.e. PbO si se añadió $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ a la gasolina para aumentar el octanaje). Al aumentar la riqueza de la mezcla aumenta la emisión de inquemados (CO y hollín), y al aumentar la temperatura aumenta la producción de NO_x . Hay que tener presente que en la combustión industrial y en los fuegos incontrolados la composición de los gases de escape puede ser variadísima, con muchos compuestos tóxicos, y además hay que considerar que no todos los productos de la combustión son gaseosos (cenizas, escorias).

Realización de la combustión

Hay dos modos muy diferentes de realizar una combustión controlada:

- Quemando en régimen discontinuo una pequeña cantidad (motores alternativos y pulsorreactores). Si es en grandes cantidades se considera combustión incontrolada y se llama fuego.
- Quemando en régimen estacionario en una llama anclada (velas, candiles, mecheros, cámaras de combustión continua, en lechos fluidizados, etc., hasta las hogueras pueden considerarse de este tipo).

Es en la realización de este segundo tipo de combustión controlada en la que se centra este apartado, aunque se va a empezar mencionando algunas características del primero.

En los motores alternativos hay dos modos principales de realizar la combustión. En los de tipo Otto, se mezcla el combustible con el aire antes de entrar al cilindro (carburador de

gasolina, inyección de gasolina o de propano) y una vez dentro y comprimida la mezcla (no se puede comprimir mucho para que no se autoinflame) se provoca el encendido por chispa, quemándose toda la mezcla casi instantáneamente debido a la fuerte turbulencia. En los de tipo Diesel, se comprime sólo el aire, y se comprime tanto (muy por encima de la temperatura de autoinflamación del combustible), que al inyectar el combustible (normalmente gasóleo) finamente pulverizado, éste alcanza enseguida la temperatura de autoinflamación y se enciende solo; al principio de la inyección, y debido al tiempo de retardo de la reacción, el combustible tiene tiempo de vaporizarse y mezclarse con el aire antes de la autoignición, que es algo brusca por la masa de reactivos acumulada, pero a partir de ahí la combustión progresa al ritmo que se va inyectando, con llamas de difusión alrededor de las pequeñas gotitas en evaporación y en las capas de mezcla del chorro turbulento.

Por otra parte, un quemador o mechero es un aparato para generar y estabilizar una llama de forma controlable y segura, y debe realizar las siguientes funciones:

- Suministrador. Debe aportar los reactantes a la velocidad que se van quemando.
- Mezclador. Debe mezclar combustible y comburente dentro de los límites de ignición.
- Encendedor. Debe suministrar la energía de ignición para desencadenar la reacción.
- Estabilizador. Debe anclar la llama en una posición estable.

El quemador más rudimentario es el de parrilla, sobre la cual se queman trozos de carbón o de biomasa (p.e. leña) en régimen discontinuo. La parrilla permite el paso de aire hacia arriba y de cenizas hacia abajo. Pero la mayoría de los quemadores utilizan combustibles fluidos (gaseosos, líquidos o carbón pulverizado) y suelen operar en régimen continuo (excepto en los motores alternativos, como ya se ha dicho).

La función más importante del quemador (al menos la más difícil de comprender) es la de estabilización, y en ella se va a centrar el resto del análisis.

Estabilización de la llama

La estabilización de una llama puede ser aerodinámica, térmica o química, aunque muchas veces se trata de una combinación de efectos. La primera teoría sobre la estabilidad de la llama se debe a Lewis y von Elbe³ y está basada en el análisis del gradiente de velocidad en la capa de mezcla.

Las llamas quedan autoestabilizadas aerodinámicamente en las regiones en que la velocidad del fluido se compensa con la velocidad de la llama (equilibrio dinámico) y el gradiente longitudinal de velocidades es inferior (en módulos) al gradiente transversal de velocidad normal de la llama (estabilidad dinámica).

La Fig. 15.4 trata de explicar el mecanismo de anclaje de una llama en la boca de un mechero bunsen. En el caso de premezcla, Fig. 15.4a, la velocidad normal de quemado V_q , como depende principalmente de la riqueza ϕ de la mezcla, sería constante en toda la sección del

3. Lewis, B. y von Elbe, G., "Combustion, flames and explosions of gases", Academic Press, 1961.

tubo, pero cerca del borde aparecen los efectos de pérdida de calor y de especies activas en la pared, que hacen que en realidad el perfil de velocidades de quemado sea como el representado por la curva $V_q(r)$ de la Fig. 15.4a. Por otra parte, según se aumente el gasto másico, el perfil de velocidades de salida irá siendo v_1 , v_2 , v_3 , etc. Si fuera v_1 y se lograra encender la mezcla, la llama viajaría corriente arriba y si fuera v_3 la llama viajaría corriente abajo; sólo si fuera v_2 o próximo (la curva $V_q(r)$ se modificaría un poco en los bordes al cambiar las condiciones de contorno) existiría un punto como el A en que se igualarían la velocidad axial del fluido y la de la onda de deflagración, permaneciendo la llama estacionaria respecto al mechero y estabilizada (las pequeñas fluctuaciones de posición se contrarrestan con la velocidad residual de la onda). A partir de este punto de anclaje se desarrollará una llama inclinada para compensar el exceso de velocidad axial de la corriente.

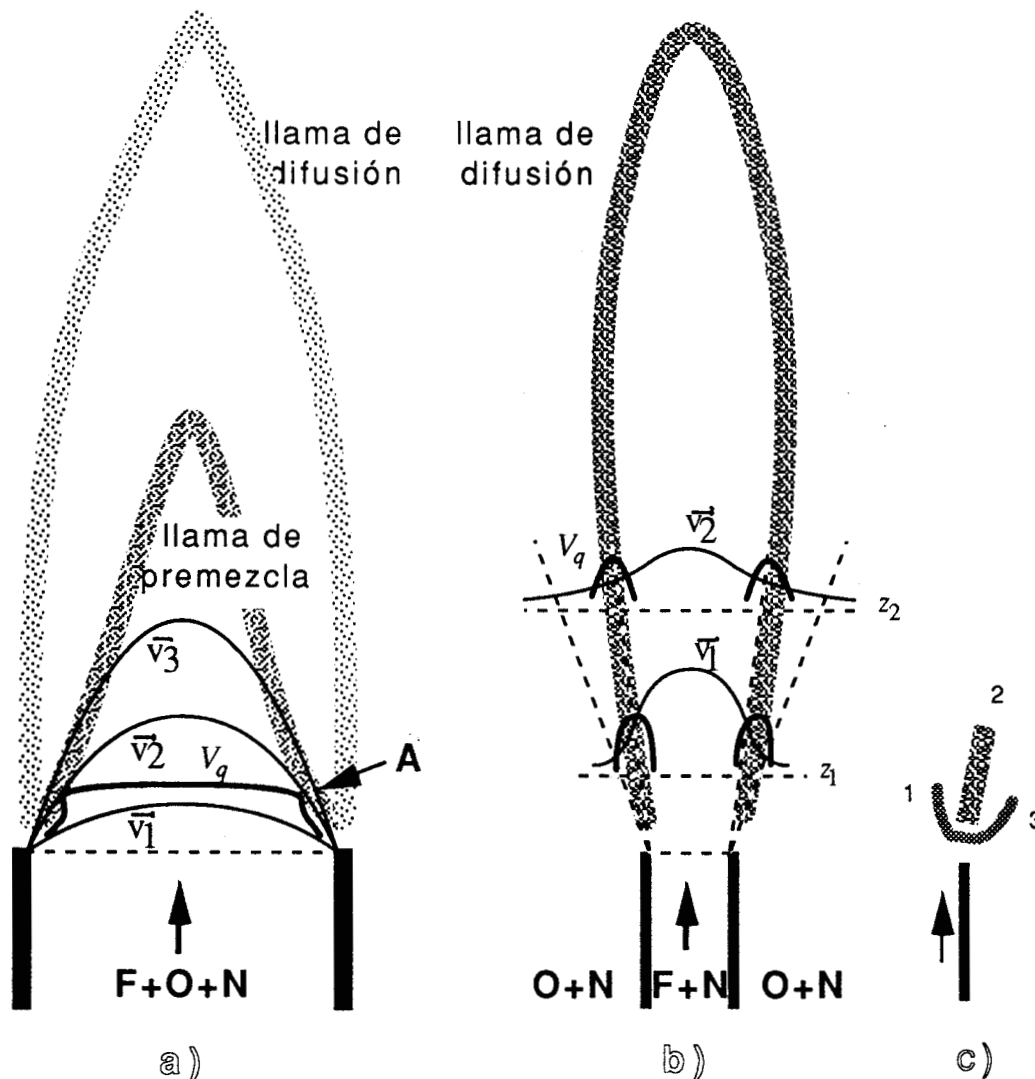


Fig. 15.4. Estabilización de la llama en el borde de un mechero: a) caso de premezcla, b) caso de difusión, c) detalle de la llama de difusión cerca del borde.

En el caso de una llama de difusión, Fig. 15.4b, la velocidad normal de quemado V_q (función de la riqueza ϕ de la mezcla), sólo existirá en las cercanías de la superficie de mezcla estequiométrica, siendo una función muy picuda cerca de la boca del mechero y más suave lejos, aunque con valores máximos parecidos (disminuirá algo porque la temperatura será algo menor).

Al comparar esa velocidad de la llama (si se encendiese) con el perfil de velocidades del chorro, que va abriéndose y decreciendo, es fácil comprender que existirá un punto en el plano meridiano (una circunferencia) en el que se iguale la velocidad axial de la corriente con la de la onda, quedando allí estabilizada la llama por la misma razón que en las llamas de premezcla, ya que en realidad en esta zona inicial de la llama de difusión la combustión es de premezcla, con una llama triple, esquematizada en la Fig. 15.4c, que consta de una pequeña llama de premezcla rica 1, la llama de difusión 2, y una pequeña llama de premezcla pobre 3 (estas llamas de premezcla son pequeñas porque acaban extinguiéndose por escasez del reactivo deficitario).

A la llama de premezcla queda anclada la llama de difusión, estabilizada por el flujo de calor hacia el borde del mechero, y fuera de esa región ya no tiene sentido hablar de V_q porque no existe una onda de deflagración. Estos y otros detalles de la estructura interna de la llama de difusión fueron analizados por Liñán⁴ en los años 60.

En los quemadores industriales (hornos, calderas y turbinas de gas) la velocidad de inyección es muy grande (para generar gran potencia térmica) y es preciso estabilizar la llama artificialmente mediante obstáculos que obliguen a una recirculación del fluido.

La estabilidad de las llamas desprendidas levitantes es precaria (se basa en los gradientes propios del chorro en expansión), mientras que la de las llamas ancladas en la estela de sólidos (borde del mechero bunsen, varillas, etc.) es mucho más efectiva.

La estabilización térmica está basada en la variación de la velocidad de la llama con la temperatura, y se consigue por extracción de calor con rejillas metálicas. También puede estabilizarse la llama haciendo variar espacialmente su velocidad (p.e. rodeando lateralmente con oxígeno una llama de combustible y aire, o rodeando una llama de premezcla con otra de difusión como en el bunsen).

Atendiendo al proceso de mezcla, los quemadores pueden ser de mezcla previa o de mezcla a la salida, aunque en realidad suele haber algo de mezcla antes y después; la Fig. 15.5 muestra esquemas de algunos tipos de mecheros. El encendido o ignición se puede conseguir con una superficie caliente (a una temperatura bastante superior a la de inflamación), con una llama piloto (además de calor, aporta radicales libres), o una chispa, que genera radicales libres mecánicamente (pedernal) o eléctricamente (bujía, piezoeléctrico, etc).

En el bunsen de la Fig. 15.5a (mechero típico de laboratorio) se ha representado una llama de mezcla previa rica; en este caso no se quema todo el combustible en la llama de premezcla (cono azul turquesa), apareciendo otra llama posterior de difusión (penacho violeta). Si se cierran los orificios de aspiración de aire, se obtendrá exclusivamente una llama de difusión, que será en este caso amarilla por la formación de hollín.

Para combustibles condensados se suelen usar quemadores del tipo de la Fig. 15.5c, procurando una buena atomización (pulverizado) para conseguir una combustión rápida y evitar la formación de hollín.

4. Véase Williams, F., "Combustion in laminar flows", Ann. Review Fluid Mech. 3, pp 171-188, 1971.

La atomización de fuelóleos pesados se mejora mucho arrastrándolo con aire o vapor de agua a alta presión en el inyector, lo cual disminuye además la formación de hollín.

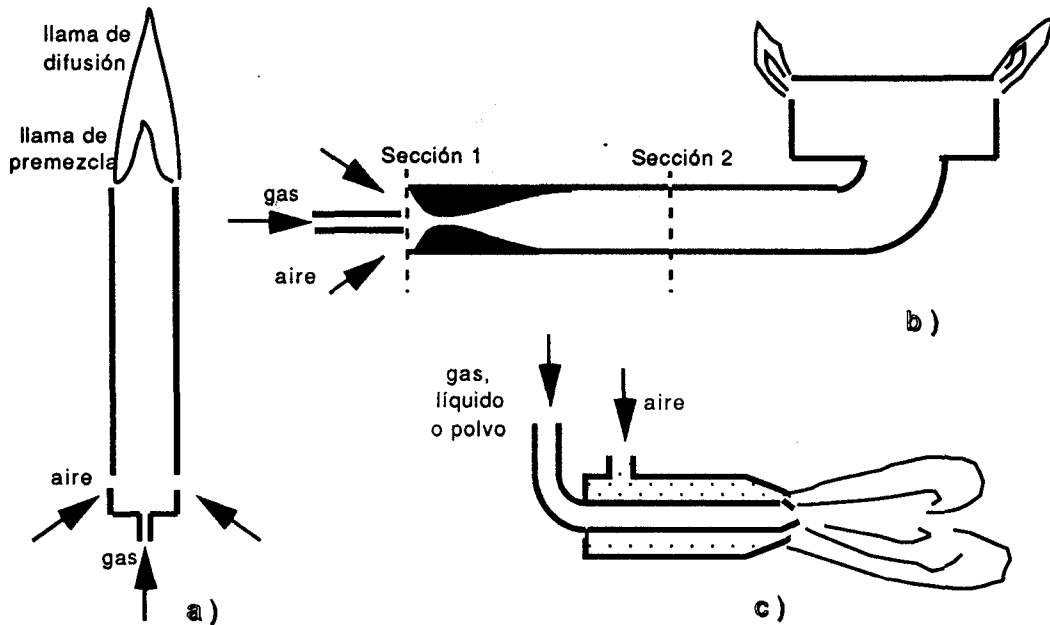


Fig. 15.5. Esquema de diversos tipos de mecheros: a) mechero bunsen, b) quemador doméstico, c) quemador de inyección directa.

Quemadores domésticos

Para entrar en más detalle se van a considerar ahora los quemadores domésticos a gas, tales como los de las cocinas a gas, los calentadores de agua a gas, las calderas de calefacción a gas y las estufas a gas. Aunque estos quemadores son distintos a los usados en la industria, ilustran igual o mejor sobre las características de los procesos de combustión, y tienen la enorme ventaja de resultar familiares a cualquier lector.

Los combustibles gaseosos suelen clasificarse con arreglo al llamado número de Wobbe, W_o , que no es adimensional, definido por:

$$W_o \equiv PCS \sqrt{\frac{\rho_{aire}}{\rho}} \quad (15.2)$$

(siendo PCS y ρ el poder calorífico superior y la densidad del combustible), el cual mide la potencia térmica \dot{Q} de un quemador de área dada a presión de alimentación constante, como es fácil demostrar sabiendo que $\dot{Q} = PCS \rho v A \propto PCS A \sqrt{\Delta p / \rho}$. La clasificación es:

GC = gas ciudad y gases manufacturados en general (con $22 < W_o < 30$ MJ/m³).

GN = gas natural (con $40 < W_o < 55$ MJ/m³).

GLP = gases licuados del petróleo (con $75 < W_o < 90$ MJ/m³).

Los quemadores domésticos son como el de la Fig. 15.5b, es decir, de aireación primaria parcial por inducción en venturi (efecto Venturi), con una tasa de aireación del 40% al 60%,

que viene limitada superiormente para evitar el desprendimiento de llama a gasto máximo, e inferiormente para evitar la combustión incompleta. No conviene que sean de aireación completa porque la llama de premezcla que se formaría tendría un margen muy estrecho de estabilidad (Fig. 15.3), ni que no haya aireación porque entonces la llama de difusión sería muy larga y con mucho hollín.

El conducto de salida se divide en muchos agujeros de salida, por una parte para que la llama sea más corta (la longitud de cualquier tipo de llama es prácticamente proporcional al diámetro del agujero de salida), y por otra para aumentar el área de contacto con el aire ambiente, mejorando así la aireación secundaria (la que completa la combustión); por eso se ponen en la periferia del mechero y no en medio. Sin embargo, el diámetro de estos orificios tiene un límite inferior debido a la tendencia al desprendimiento de la llama por decaer la capacidad de anclaje (de no ser por esto, convendría que los agujeros de salida fuesen de tamaño menor al del límite de propagación de llama por congelación (*quenching*) para asegurarse contra la reentrada de la llama por el tubo (hasta el inyector, ya que de ahí no pasaría).

Un buen quemador debe quemar bien dentro del amplio margen de caudales de utilización, que puede llegar a ser de 10 a 1, y dentro del rango de temperaturas de funcionamiento, que va desde los 0 °C del encendido en un día frío a los 400 °C que adquiere la mezcla a la salida de un quemador fuertemente calentado por la llama y los objetos próximos (cacerolas o cambiadores de calor). También hay que contar con las fluctuaciones de la presión de alimentación, que pueden ser de $\pm 20\%$ al no estar regulada la presión de suministro doméstico, así como las posibles corrientes de aire (normalmente se diseña hasta para 2 m/s de viento cruzado). Otros factores de incertidumbre son las variaciones de composición del combustible suministrado (sería prohibitivo garantizar una composición fija), las variaciones en la concentración de oxígeno del aire (primario y/o secundario) por el enviciamiento debido a una ventilación escasa, la variación de la geometría de salida por ensuciamiento de polvo y hollín, tolerancias de fabricación, etc. Y quemar bien significa conseguir que no se emitan productos inquemados, que no retroceda ni se despegue la llama, y que el rendimiento sea máximo.

Dispositivos de seguridad

Se comprende que un aspecto primordial en todo proceso de combustión es la seguridad, pues la combustión incontrolada viene produciendo desde la más remota antigüedad innumerables pérdidas materiales y humanas, debido a la combustión directa de los cuerpos, a los efectos de los gases tóxicos generados, a las ondas explosivas en recintos cerrados, al socarramiento por las altas temperaturas y la transmisión de calor, etc.

Dentro de los dispositivos de seguridad contra incendios en las instalaciones de combustión están las barreras contra propagación (desde la malla antirretorno de llama que Davy-1810 desarrolló para la lámpara de minero, hasta las barreras cortafuegos y envolturas ignífugas), los detectores de mezclas combustibles (vulgarmente llamados explosímetros), los detectores de llama y los extintores.

Los detectores de llama pueden estar basados en la apreciación visual (o detección automática por métodos visibles), en métodos térmicos (son los más usados, y entre ellos cabe distinguir los de contacto con los gases calientes y los detectores de radiación térmica), en métodos eléctricos (la conductividad de los gases en las proximidades de una llama es muy grande porque en la combustión se generan iones), en métodos químicos, etc. Dentro de los métodos térmicos de contacto, se pueden usar disyuntores bimetálicos (basados en la dilatación diferencial), disyuntores termoeléctricos (basados en la fuerza electromotriz generada por diferencia de temperaturas), o disyuntores de bulbo líquido (basados en la variación de la presión de vapor con la temperatura, que se transmite por un capilar hasta el actuador). Las características de fiabilidad, sensibilidad, tiempo de respuesta, volumen, precio, etc., varían mucho de unos a otros. El más usado en aplicaciones domésticas es el detector termoeléctrico.

De modo análogo, los dispositivos de lucha contra incendios (una vez que se han producido) pueden estar basados en alguno (o varios) de los métodos siguientes: impedir el acceso de más combustible, impedir el acceso del aire (oxidante), añadir gas inerte diluyente y enfriador que impida la progresiva ignición de la mezcla fresca, disminuir la temperatura (añadiendo agua y otros productos inertes), disminuir la presión (sólo es practicable en vehículos aerospaciales), disminuir la concentración de especies activas (añadiendo retardadores o inhibidores), etc.

Sustitución de combustibles

Normalmente, al cambiar de combustible es necesario modificar los mecheros, como se va a detallar para el caso de la sustitución de gas ciudad por gas natural en los quemadores domésticos (Fig. 15.5b).

En efecto, el aire teórico necesario para la combustión completa del gas ciudad (supuesto p.e. H₂ al 50%, CH₄ al 20%, CO al 20% y N₂ al 10%) y del gas natural (supuesto metano puro), es de 5 y 10 m³_{aire}/m³_{gas}, respectivamente. Para conseguir un buen rendimiento, los mecheros han de operar en las proximidades del punto estequiométrico (algo más rico en realidad), donde se consigue máxima temperatura y un gran margen de estabilidad (lo cual es necesario si se tiene en cuenta las previsibles fluctuaciones antes mencionadas). Pero en un mechero de aire inducido como el de la Fig. 15.5b, la relación aire/combustible viene fijada por la cantidad de movimiento del chorro de gas, ya que entre las secciones de control 1 y 2, suponiendo que la presión de entrada y salida es la atmosférica y despreciando la fricción en la pared, se verificará (conservación de la cantidad de movimiento):

$$\rho \frac{\pi d^2}{4} v^2 = \rho_m \frac{\pi d_m^2}{4} v_m^2 \quad (15.3)$$

donde el subíndice *m* se refiere a la mezcla de la sección 2 y las variables sin subíndice se refieren al gas que sale del inyector en la sección 1, siendo ρ , d y v las respectivas densidades, diámetros y velocidades en dichas secciones. La relación aire/combustible conseguida será:

$$A = \frac{\frac{\pi d_m^2}{4} v_m - \frac{\pi d^2}{4} v}{\frac{\pi d^2}{4} v} = \frac{d_m^2 v_m}{d^2 v} - 1 = \frac{d_m}{d} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_m}} - 1 \quad (15.4)$$

y su relación al cambiar de gas ciudad (GC) a gas natural (GN), suponiendo la misma densidad de la mezcla en ambos casos (al ser el aire siempre el componente mayoritario), será:

$$\frac{A_{GN} + 1}{A_{GC} + 1} = \frac{d_{GC}}{d_{GN}} \sqrt{\frac{\rho_{GN}}{\rho_{GC}}} \quad (15.5)$$

que ha de ser una constante conocida en función de la relación de aire estequiométrico, $(10+1)/(5+1)$ para $A_{GN}=10$ y $A_{GC}=5$, como ya se ha dicho. Como el efecto de la diferencia de densidades es pequeño, se concluye que los inyectores de GN han de tener aproximadamente la mitad de diámetro que los de GC (p.e. para un quemador doméstico convencional de 1 kW los valores estándar son 0,75 mm y 1,4 mm, respectivamente). Además, si se quiere mantener la potencia calorífica \dot{Q} del quemador al cambiar de gas, será necesario variar la presión de la línea de alimentación (la sobrepresión nominal Δp con la que se suministra al usuario es de 0,8 kPa para gas ciudad y de 1,8 kPa para gas natural, con fluctuaciones típicas de $\pm 20\%$). Estas sobrepresiones necesarias pueden deducirse a partir de las relaciones:

$$\dot{Q} = v \frac{\pi d^2}{4} PCI_v = cte \quad y \quad \Delta p = \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (15.6)$$

donde PCI_v es el poder calorífico inferior por unidad de volumen del combustible (35 MJ/m³ para el GN y 18 MJ/m³ para el GC), y se ha supuesto que el coeficiente de pérdida de presión total en el inyector es la unidad.

También es de notar que la llama primaria (la de premezcla) de un quemador de una potencia dada es más larga cuando se quema gas ciudad que cuando se quema gas natural, como se puede deducir a partir de las velocidades de llama y las velocidades características de alimentación. Además, la energía mínima de ignición del GN es unas 20 veces mayor que la del GC.

En caso necesario pueden prepararse mezclas gaseosas sustitutorias de un gas dado (para no tener que modificar los quemadores), como la de aire propanado de composición C₃H₈ al 35%, C₃H₆ al 15%, O₂ al 10% y N₂ al 40%, que puede sustituir al gas natural, o la de aire propanado de composición C₃H₈ al 15%, C₃H₆ al 10%, O₂ al 15% y N₂ al 60%, que puede sustituir al gas ciudad. En ambos casos, puede comprobarse que la mezcla canalizada no es inflamable, por ser demasiado rica.

RECAPITULACION

1. Se destaca la importancia práctica de los procesos de combustión, presentándose un resumen de sus numerosas aplicaciones.

2. Se justifica la dificultad del análisis de los procesos de combustión, debido a su carácter multidisciplinario, contrastando con la facilidad de realización práctica de estos procesos (controlados por el hombre desde la más remota antigüedad).
3. Se analizan las características de las sustancias susceptibles de producir reacciones de combustión, centrandó el problema en el dosado combustible/oxidante y su relación con la estequiometría, definiendo el proceso ideal llamado de combustión completa.
4. Se describen los múltiples fenómenos que pueden aparecer en el proceso de combustión propiamente dicho: autoinflamación, ignición y sus límites, tiempo de retardo, llama, velocidad de deflagración, detonación, extinción, etc.
5. Se exponen las características de las llamas: según el tipo de mezcla, según el tipo de flujo, según su posición relativa a las paredes, según su temperatura, según su color, etc.
6. Se presenta un análisis de la composición de los gases de escape y su utilización en la caracterización de la mezcla usada.
7. Dentro de los métodos de realizar la combustión controlada, se presenta una descripción detallada de las condiciones de estabilidad de las llamas ancladas a la salida de los quemadores.
8. Por último, y como ejemplo más familiar, se hace un estudio pormenorizado de la problemática de los quemadores domésticos de gas, su diseño, los dispositivos de seguridad y la sustitución de combustibles.
9. En el siguiente capítulo se tratan algunos modelos teóricos (tanto termodinámicos como cinéticos) de los procesos básicos de combustión.

PROBLEMAS

Se presentan aquí los problemas de combustión completa (sin disociación) que pueden resolverse con las ideas expuestas en este capítulo (especialmente con la ecuación (15.1)) y las ecuaciones desarrolladas en el Cap. 9, pero que no necesitan modelos cinéticos ni de transporte, es decir, los problemas de balances de especies, energía y exergía para reacciones de combustión completa, conducentes al cálculo del aire necesario, riqueza, composición de escape, temperatura de combustión adiabática T_{ad} , temperatura de rocío de los productos $T_{rocío}$, calor liberado, etc.

15.1. Calcular la diferencia entre el poder calorífico del acetileno y el de una mezcla de polvo de grafito e hidrógeno en proporción molar 2:1.

Sol.: Para el acetileno $C_2H_2 + 2,5O_2 = 2CO_2 + H_2O$ se tiene que $PCS = -\sum v_i h_{f_i} = 2.394 + 286 - (-227) = 1301$ kJ/mol, es decir $PCS_{acet} = 50$ MJ/kg, mientras que para la otra mezcla, $2C + H_2 + 2,5O_2 = 2CO_2 + H_2O$ se tiene que $PCS = -\sum v_i h_{f_i} = 2.394 + 286 = 1074$ kJ/mol, es decir, $PCS_{mez} = 41$ MJ/kg.

- 15.2. Determinar el poder calorífico del n-butano, según se trate de su fase gaseosa o líquida, con y sin condensación del vapor de agua formado, y a $p=cte$ ó a $V=cte$.
- Sol.: $PC(p,gas,liq)=2,88$ MJ/mol_{but}, $PC(p,liq,liq)=2,86$ MJ/mol_{but}, $PC(p,liq,gas)=2,64$ MJ/mol_{but}, $PC(p,gas,gas)=2,66$ MJ/mol_{but}, $PC(V,gas,liq)=2,87$ MJ/mol_{but}, $PC(V,liq,liq) = 5,86$ MJ/mol_{but}, $PC(V,liq,gas)=2,64$ MJ/mol_{but}, $PC(V,gas,gas)=2,66$ MJ/mol_{but}.
- 15.3. Determinar el aire teórico necesario para la combustión del octano:
- a) En base molar.
b) En base másica.
- Sol.: a) $C_8H_{18} + 12,5O_2 = 8CO_2 + 4,5H_2O$; a) 1 mol de octano con 12,5 moles de oxígeno, es decir, 12,5/0,21 moles de aire, luego $A_o=60$ mol/mol; b) 114 kg de octano con 12,5.32 kg de oxígeno, es decir, 1739 kg de aire, luego $A_o=15,25$ kg/kg, o simplemente $60.0,0288/0,114=15,25$.
- 15.4. Determinar el aire teórico, el poder calorífico y el límite de ignición pobre en la combustión completa de los siguientes combustibles:
- a) Metano.
b) Un gas natural conteniendo 85% de metano, 5% de etano, 5% de anhídrido carbónico y 5% de nitrógeno (en volumen).
c) Un gas ciudad compuesto de 50% de hidrógeno, 25% de monóxido de carbono, 15% de metano y 10% de nitrógeno (en volumen).
d) Un aire propanado sustitutivo del gas natural, de composición volumétrica 35% de propano, 10% de propileno y el resto de aire.
- Sol.: a) $A_{o,molar}=9,5$, $PCS=55,6$ MJ/kg, $LIP=5\%$; b) $A_{o,molar}=8,9$, $PCS=41,5$ MJ/kg, $LIP=5,4\%$; c) $A_{o,molar}=3,2$, $PCS=26,3$ MJ/kg, $LIP=6\%$; d) $A_{o,molar}=10,2$, $PCS=27,6$ MJ/kg, $LIP=6\%$;
- 15.5. El análisis volumétrico en base seca de los productos de la combustión de metano en aire da: 10% de CO_2 , 0,8% de CO, 1,75% de O_2 y 87,45% de N_2 . Se pide calcular:
- a) La riqueza de la mezcla empleada
b) La temperatura de rocío de los gases de escape.
- Sol.: a) $\phi_{molar}=0,93$; b) $T_R=56$ °C.
- 15.6. El análisis volumétrico en base seca de los gases de escape de un motor cuya gasolina tiene de fórmula empírica C_8H_{17} da: 9,2% de CO_2 , 8,3% de CO, 0,5% de O_2 , 3,4% de H_2 , 0,4% de CH_4 y 78,2% de N_2 . Calcular la relación aire/combustible y la riqueza.
- Sol.: $A_{másica}=11,34$, $\phi=1,3$.
- 15.7. Determinar la precisión de la siguiente aproximación para el cálculo de la riqueza usada:

$$\phi = \frac{A_o}{A} \approx \frac{[CO_2]}{[CO_2]_{esteq}} \quad (\text{fracciones molares en gases de escape secos})$$

Sol.: Ha de ser $[CO]_{real} \ll [CO_2]_{real}$ y $\phi \approx 1$.

- 15.8. El análisis volumétrico en base seca de los productos de combustión de una cierta mezcla de hidrocarburos da 10,5% de CO_2 , 5,3% de O_2 y 84,2% de N_2 . Se pide calcular:
- La composición gravimétrica del combustible.
 - El aire teórico y el realmente usado.
- Sol.: a) 83% de carbono y 17% de hidrógeno; b) $A_o=12 \text{ kg}_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{comb}}$, $A=20 \text{ kg}_{\text{aire}}/\text{kg}_{\text{comb}}$.
- 15.9. Se quema decano isobáricamente con 110% de aire teórico a 25 °C y 100 kPa, enfriándose los productos hasta la temperatura ambiente. Se pide:
- Aire teórico.
 - Calcular la cantidad de agua condensada suponiendo aire seco.
 - Poder calorífico superior y calor realmente transferido.
- Sol.: a) $A_o = 74 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{decano}}$; b) condensaría el 75% de los 11 $\text{mol}_{\text{agua}}/\text{mol}_{\text{decano}}$ producidos; c) $PCS = 6,79 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{decano}}$, $\dot{q} = 6,43 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{decano}}$.
- 15.10. Se quema benceno a 300 K con aire a 500 K, enfriándose los productos hasta 1400 K y midiéndose la siguiente composición volumétrica en base seca: 10,7% de CO_2 , 3,6% de CO , 5,3% de O_2 y 80,4% de N_2 . Se pide calcular:
- El aire teórico y el realmente usado.
 - La temperatura de combustión adiabática.
 - El calor intercambiado.
- Sol.: a) $A_o = 35,7 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{benceno}}$, $A/A_o = 1,2$; b) $T_{ad} = 2200 \text{ K}$; c) $q = 1,33 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{benceno}}$.
- 15.11. En la cámara de combustión de una turbina de gas se usa un combustible de composición C_8H_{18} , midiéndose los siguientes parámetros: $T_{\text{entra,aire}}=400 \text{ K}$, $T_{\text{entra,fuel}}=50 \text{ °C}$, $T_{\text{sale,prod}}=1100 \text{ K}$, $v_{\text{entra,aire}}=100 \text{ m/s}$, $v_{\text{sale,prod}}=150 \text{ m/s}$, relación combustible/aire=0,021 $\text{kg}_{\text{fuel}}/\text{kg}_{\text{aire}}$. Se pide:
- Relación aire/combustible teórica.
 - Relación aire/combustible realmente usada.
 - Relación aire/combustible suponiendo combustión completa y adiabática.
 - Eficiencia térmica de la combustión.
- Sol.: a) $A_o=60 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{octano}}$; b) $A=187 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{octano}}$; c) $A=229 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{octano}}$; d) $\eta=0,82$.
- 15.12. En un hogar se quema en régimen estacionario 1 dm^3/s de metano con su aire teórico, entrando todo a 300 K y 100 kPa y saliendo los gases a 2000 K. Se pide:
- Temperatura de combustión adiabática.
 - Flujo de calor.
- Sol.: a) $T_{ca}=2285 \text{ K}$; b) $\dot{Q}=4,6 \text{ kW}$.
- 15.13. Calcular la temperatura de combustión adiabática del octano con 400% de aire teórico.
- Sol.: $T_{ca}=967 \text{ K}$.

15.14. En un hogar se quema en régimen estacionario a razón de 1 kg de antracita de composición ponderal 85% de carbono, 5% de hidrógeno, 5% de oxígeno y 5% de materia inerte, en 12 kg de aire. Se pide calcular:

- La riqueza.
- La temperatura adiabática.
- La irreversibilidad.
- El rendimiento exergético del proceso.

Sol.: a) $\phi=0,97$; b) $T_{ca}=2377$ K; c) $I=104$ kJ/mol_{fuel}; d) $\eta_x=0,74$.

15.15. Se quema metano con un 20% de exceso de aire. Determinar:

- La temperatura adiabática.
- La irreversibilidad.
- El rendimiento exergético.

Sol.: a) $T=2080$ K, b) $I=340$ kJ/mol_{metano}; c) $\eta_x=0,58$.

15.16. En un gasógeno se quema una madera de composición ponderal 50% de carbono, 5% de hidrógeno y 45% de oxígeno, con un tercio del aire teórico necesario, generándose gas pobre (una mezcla de CO, H₂, H₂O y N₂). Se desea calcular:

- Aire teórico que requeriría la madera.
- Composición del gas pobre.
- Poder calorífico desprendido por la madera en el gasógeno.
- Poder calorífico del gas pobre.
- Aire teórico necesario para el gas pobre.

Sol.: a) $A_o=5,58$ kg_{aire}/kg_{madera}; b) $x_{CO}=0,35$, $x_{H_2}=0,10$, $x_{H_2O}=0,11$, $x_{N_2}=0,44$; c) $PCI=7,9$ MJ/kg_{madera}; d) $PCI=14,6$ kJ/kg_{madera}; e) $A_o=1$ m³_{aire}/m³_{gas}.

15.17. En una turbina de gas se quema queroseno cuya fórmula química aproximada es C₁₀H₂₀. Se pide:

- Aire teórico necesario.
- Temperatura máxima de combustión.
- Exceso de aire necesario para que los productos salgan a 1200 K.

Sol.: a) $A_o=14,3$ kg_{aire}/kg_{queroseno}; b) $T=2470$ K; c) $A/A_o=2,7$.

15.18. Se quema butano con un 80% de exceso aire ambiente que está a 20 °C y tiene una humedad del 75%. Se pide:

- Aire teórico suponiendo aire seco.
- Temperatura de rocío de los gases de escape habiendo supuesto aire seco.
- Aire teórico teniendo en cuenta la humedad.
- Temperatura de rocío real de los gases de escape.
- Poder calorífico inferior.
- Temperatura de combustión adiabática.

Sol.: a) $A_o=30,9$ mol_{aire}/mol_{butano}; b) $T_R=43$ °C; c) $A_o=31,5$ mol_{aire}/mol_{butano}; d) $T_R=46$ °C; e) $PCI=2,67$ MJ/mol_{but}; f) $T_{ad}=1555$ K.

15.19. En un digestor anaerobio de estiércol se quema $0,5 \text{ m}^3$ de gas metanado de composición molar 60% de CH_4 y 40% de CO_2 , por cada kilo de materia orgánica introducido. Se pide:

a) Poder calorífico del gas metanado por kilo de materia orgánica.

b) Aire teórico necesario.

Sol.: a) $PCS=11 \text{ MJ/kg}$ de materia orgánica; b) $A_o=8 \text{ m}^3$ de aire por kilo de materia orgánica.

15.20. Una regla muy utilizada para evaluar el exceso de aire, e , usado en un horno, en función de la composición de los productos secos es:

$$e = \frac{x_{\text{O}_2} - \frac{1}{2}x_{\text{CO}}}{0,266x_{\text{N}_2} - x_{\text{O}_2} + \frac{1}{2}x_{\text{CO}}}$$

Dedúzcase la expresión exacta y las aproximaciones que dan lugar a la regla anterior.

Sol.: Para un combustible $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$, la expresión exacta es:

$$e = \frac{c_{27}x_{\text{N}_2}}{c_{27}x_{\text{N}_2} - x_{\text{O}_2} + \frac{1}{2}x_{\text{CO}}} \frac{x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} - \frac{c_{27}t}{2}}{x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}} - \frac{c_{27}t}{x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}} - 1$$

con $c_{27} = 0,21/0,79 = 0,266$, y que coincide con la expresión dada si $t = z = 0$, es decir, si el combustible no contiene oxígeno ni nitrógeno.

15.21. Se quema acetileno isobáricamente con 120% de aire teórico. Se pide:

a) Aire teórico.

b) Poder calorífico.

c) Temperatura adiabática.

Sol.: a) $A_o=12 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{acetileno}}$; b) $PCS=1,3 \text{ MJ/mol}_{\text{acetileno}}=50 \text{ MJ/kg}_{\text{acetileno}}$; c) $T_{ad}=2550 \text{ K}$.

15.22. El análisis elemental de un carbón dio el siguiente resultado (porcentajes de masa): C, 68%; S, 0,6%; H, 4%; N, 2%; H_2O , 9% y 6,4% de ceniza.

El poder calorífico bruto de este carbón es de 25 MJ/kg . Si la combustión completa se realiza con un 30% de exceso de aire a la presión de 100 kPa , calcular:

a) Ecuación de la reacción de la combustión.

b) La relación combustible/aire.

c) El punto de rocío de los productos.

d) Si los reactivos entran a la cámara de combustión a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y los productos se enfrían hasta 600 K , calcular el calor extraído si se desprecia el efecto del SO_2 .

Sol.: b) $0,087 \text{ kg}_{\text{comb}}/\text{kg}_{\text{aire}}$; c) $\theta = 36 \text{ }^\circ\text{C}$; d) $Q = 20172 \text{ kJ/kg}_{\text{comb}}$.

15.23. Se quema adiabáticamente propano con un 30% de exceso de aire atmosférico con un 60% de humedad relativa. Un análisis en seco de los productos de combustión revela un 5,2% de O_2 por volumen careciéndose de los datos restantes del análisis de los

productos. Si el flujo es continuo, las condiciones atmosféricas 25 °C de temperatura y 100 kPa de presión y los reactivos entran separados y en las condiciones atmosféricas, se pide determinar:

- Punto de rocío de la mezcla gaseosa de los productos.
- Relación combustible/aire.
- Temperatura máxima teórica de la combustión.
- Producción de entropía durante la combustión.
- % de capacidad de trabajo de los gases calientes.

Sol.: a) 52 °C; b) 0,049 kg_{comb}/kg_{aire}; c) 1970 K; d) 2377 kJ.K⁻¹/kmol_{C₃H₈}; e) 67 %.

15.24. Se quema etano con un 20% de exceso de oxígeno puro en un proceso estacionario. El etano y oxígeno se suministran, por separado, a 25 °C, 1 atm y los productos salen a 2000 K y 1 atm. Considérese que además de los productos normales de la combustión, como consecuencia de la disociación, existen CO y H₂. Se pide calcular:

- Composición de equilibrio de los gases producto.
- Calor intercambiado con el exterior.
- Temperatura máxima teórica de combustión. ¿Es razonable la hipótesis anteriormente planteada?

Sol.: a) CO₂: 34,9%, CO: 0,13%, H₂O: 52,5%, H₂:0,04%, O₂: 12,43%; b) 895 MJ/kmol_{C₂H₆}; c) 3300 K.

15.25. Se quema propileno (C₃H₆) en régimen estacionario a 1 atm con un 15% de exceso de aire en una cámara adiabática. El combustible y el aire entran por separado a temperatura y presión ambiente. Para limitar la temperatura de los gases de salida a 2000 K se inyecta agua líquida en la cámara. Suponiendo que en los productos se detecta únicamente la presencia de CO₂, CO, O₂, N₂ y H₂O y que el ambiente está a 25 °C y 1 atm, se pide:

- La masa de agua líquida que hay que inyectar por unidad de masa de combustible y composición de la mezcla a la salida.
- Temperatura de rocío en la mezcla a la salida de la cámara.
- Exergía de la reacción (trabajo máximo obtenible de la reacción).
- Irreversibilidad del proceso. ¿Qué % representa respecto a la exergía de la reacción?

Sol.: a) 1,1054 kg_{H₂O}/kg_{C₃H₆}; CO₂: 10,4%; CO: 0,1%; H₂O: 19,4%; O₂: 2,4%; N₂: 67,7%; b) 59,6 °C; c) 1956 MJ/kmol_{C₃H₆}; d) 707 MJ/kmol_{C₃H₆}, 36%.

15.26. En un recipiente esférico totalmente aislado del exterior se va a quemar una gota de 2,5 gramos de benceno con un 20% de exceso de aire. Sabiendo que las condiciones iniciales son de 25 °C y 0,1 MPa, se pide:

- Calcular el aire teórico.
- Determinar el volumen apropiado del recipiente.
- Determinar el poder calorífico.
- Calcular la temperatura máxima alcanzable.
- Calcular la presión máxima alcanzable.
- Determinar el nuevo estado de equilibrio termodinámico cuando el recipiente se atemperase.

Sol.: a) $A_o=35,7 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{benceno}}$; b) $V=0,0368 \text{ m}^3$; c) $PCS = 3,3 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{benceno}}$; d) $T_{ad}=2750 \text{ K}$; e) $p=0,89 \text{ MPa}$; f) $T = 298 \text{ K}$, $p = 104 \text{ kPa}$ y licúa un gramo de agua.

15.27. Se va a realizar un experimento de combustión de una mezcla butano/aire en cámara esférica de radio $R=0,4 \text{ m}$ (a $V=\text{cte}$). Las condiciones iniciales son $p=100 \text{ kPa}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $x_{but}=0,033$, y se produce una chispa en el centro. El proceso es tan rápido que se puede considerar adiabático. Se pide:

- Razonar por qué se mide la variación de la presión con el tiempo y no otras variables.
- Calcular la masa, densidad y cantidad de sustancia iniciales.
- Calcular el aire teórico y la riqueza de la mezcla, y establecer el balance de especies y de cantidad de sustancia.
- Poder calorífico y temperatura de combustión adiabática, a $p=\text{cte}$ y a $V=\text{cte}$. ¿Cuál sería la presión final cuando se atemperase el recipiente?
- Presión al final de la combustión, y temperatura máxima en la región de gases frescos.
- Demostrar que si se supone $c_v=\text{cte}$, durante la evolución se verifica $(p-p_1)/(p_2-p_1)=f$, siendo f la fracción de butano quemada.

Sol.: a) La presión será uniforme porque su tiempo de relajación es del orden del radio dividido por la velocidad del sonido (i.e. $\approx 10^{-3} \text{ s}$), mientras que las otras variables no serán homogéneas; b) $m=0,33 \text{ kg}$, $\rho=1,23 \text{ kg}/\text{m}^3$, $n=11,02 \text{ mol}$; c) $A_o=31 \text{ mol}_{\text{aire}}/\text{mol}_{\text{but}}$, $\phi=1,056$, $\text{C}_4\text{H}_{10}+29,3(0,21\text{O}_2+0,79\text{N}_2)=3,3\text{CO}_2+5\text{H}_2\text{O}+0,7\text{CO}+23,1 \text{ N}_2$, $n_{\text{prod}}/n_{\text{reac}}=32,1/30,3=1,06= n_{\text{final}}/n_{\text{inicial}}=12,04/11,02$; d) $PCI_p=2,46 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{but}}$, $PCI_v=2,46 \text{ MJ}/\text{mol}_{\text{but}}$, $T_{ad,p}=2310 \text{ K}$, $T_{ad,v}=2840 \text{ K}$, $p_{\text{isoter}}=109 \text{ kPa}$; e) $p_{\text{máx}}=1,06 \text{ MPa}$, $T_{\text{máx,frescos}}=575 \text{ K}$; f) se hace pasando a temperaturas con las ecuaciones de estado $pV=nRT$ y haciendo uso del balance energético.