

ESTUDIO QUIMICO TECNICO DE LA COMBUSTION

POR

LUCAS RODRIGUEZ PIRE

Entendemos por combustión la combinación con el oxígeno de ciertas sustancias llamadas combustibles, con desprendimiento de calor utilizable como fuente de energía.

Calor de combustión a presión constante de un cuerpo es el número de calorías desprendidas por la combinación completa con el oxígeno a la presión atmosférica ordinaria de una molécula gramo de dicho cuerpo, siendo las temperaturas inicial y final 0.º C.

El *poder calorífico* de un combustible ha sido definido por el Congreso Internacional de Mecánica Aplicada celebrado en París el año 1900, como *el número de calorías desarrolladas*

por un kilogramo del combustible en su combustión completa a presión constante, refiriendo los productos de la combustión a 0.° y 760 mm.

En el poder calorífico, así definido, queda comprendido el calor de condensación del agua formada en la combustión y se le llama por eso *poder calorífico superior*.

En las combustibles industriales, los productos de la combustión son eliminados a temperaturas generalmente superiores a 100.°; es decir, con toda el agua al estado de vapor, y por esto en los cálculos industriales es preciso deducir las calorías correspondientes a la condensación del vapor de agua que valen.

$$600 \times \frac{h + 9H}{100} \quad \text{en que } \left\{ \begin{array}{l} h = \text{humedad higroscópica} \\ H = \% \text{ de hidrógeno} \end{array} \right.$$

Hecha esta deducción tenemos el *poder calorífico inferior*.

Calor de combustión a presión constante y a volumen constante

El calor de combustión es distinto según que ésta tenga lugar a presión constante o a volumen constante.

Por el primer principio de Termodinámica, cuando un sistema pasa del estado 1 al estado 2 a presión constante se tiene,

$$Q_p = U_1 - U_2 + A_P (V_1 - V_2) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = \text{Calor desarrollado} \\ U = \text{Energía total} \\ V = \text{Volumen} \\ A = \frac{1}{427} \end{array} \right.$$

en la combustión a volumen constante el segundo término vale cero y

$$Q_v = U_1 - U_2$$

es decir que

$$Q_p = Q_v + A.P. (V_1 - V_2)$$

y como casi siempre el volumen final es mayor que el inicial, (hemos de preocuparnos únicamente de la variación de volumen de los gases ante la cual es despreciable la de los sólidos y la de los líquidos,) el segundo término será negativo; es decir, que a presión constante, el calor producido es algo menor que a volumen constante.

Si aplicamos la ecuación general de los gases a los estados inicial y final de la combustión llamando n al número de moléculas contenidas en el volumen ν , tenemos:

$$p v_1 = \frac{p_0 \cdot v_0 \cdot T}{273} \times n_1 \quad \text{y} \quad p v_2 = \frac{p_0 \cdot v_0 \cdot T}{273} \times n_2$$

El trabajo externo (en calorías) al pasar del primer estado al segundo; es decir, la diferencia entre el calor de combustión a presión constante y el calor de combustión a volumen constante valdrá

$$\frac{A \cdot p_0 \cdot v_0 \cdot T}{273} (n_1 - n_2) = R T (n_1 - n_2)$$

en que R está expresada en unidades térmicas y vale 1,98 o aproximadamente 2. De suerte que por cada molécula gramo en que se ha incrementado el volumen de los gases por efecto de la combustión, el calor de combustión a presión constante y a la temperatura T será $2T$ calorías *menos* que si la combustión tuviera lugar a la misma temperatura, pero a *volumen constante*. En los hidrocarburos, la diferencia entre Q_p y Q_v es menos del 0,5% del calor total.

No hemos de ocuparnos aquí de los métodos experimentales que se emplean para determinar el poder calorífico de los combustibles sólidos líquidos y gaseosos ni del uso de las fórmulas propuestas por Welter, Dulong, Mahler y Goutal para calcularlo a partir de su composición, diremos únicamente que la combustión, como ha señalado J. Thomsen, es equivalente a una disociación del combustible en sus átomos constituyentes seguida de la combinación de éstos con el oxí-

geno; es decir que el calor de combustión de un combustible es igual al calor de formación de los productos de la combustión menos el calor de formación del combustible.

Este razonamiento ha conducido a la ecuación dada por Kharasch en 1925 aplicable a cualquier combustible orgánico.

$$Q = 26,05 N + a \begin{cases} N = N.^{\circ} \text{ de electrones que toman parte en la reacción} \\ a = \text{Corrección de estructura} \end{cases}$$

	$C_n H_{2n} + 2 C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n} - 2 C_n H_{2n}$	$- 6 C_n H_{2n} + 5 N$	$C_n H_{2n} + 20$
N.	$6n+2$	$6n$	$6n-2$	$6n-6$	$6n$
a.	0	+13	+33,1	-3,5	+13

Partiendo de estas ideas, publicó Janecke en 1934 la gráfica que se reproduce en la figura (1) en la que las abscisas son equivalentes de carbono para una suma total de equivalentes igual a 100 y las ordenadas Kcal. por gramo.

Es preciso en este cuadro tener en cuenta el estado de agregación.

Es interesante ver que los hidrocarburos aromáticos y las parafinas parecen estar sobre una misma curva. Todas ellas coinciden en un punto. La curva de puntos da el calor de combustión de una mezcla equivalente de gráfita e hidrógeno

$$\left. \begin{array}{l} \text{drógeno} \\ \text{drógeno} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{gráfita 7.856 Kcal.} \\ \text{hidrógeno 33.919 Kcal.} \end{array}$$

La diferencia entre el calor que indica esta curva y la del hidrocarburo correspondiente expresa el calor de formación del mismo.

Es positivo en casi todas, se trata, pues, de compuestos de formación exotérmica. Se puede apreciar en cambio el calor de formación fuertemente negativo del acetileno. También son débilmente endotérmicos el benceno y el tolueno.

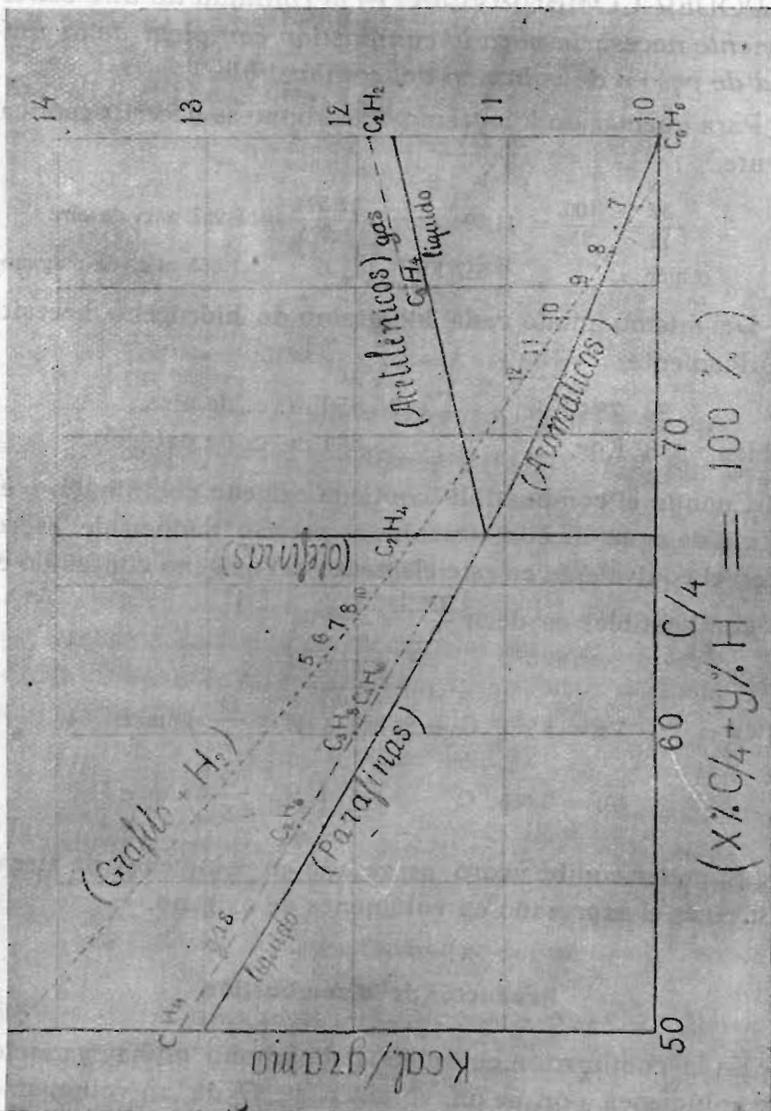


Fig. 1

PODER COMBURIVORO es la cantidad de aire estrictamente necesaria para la combustión completa de la unidad de peso o de volumen del combustible.

Para quemar un kilogramo de carbono se necesita teóricamente.

$$\frac{32}{12} \cdot \frac{100}{23} = 11,594 \text{ Kgr. } \text{ó} \frac{11,594}{1,293} = 8,967 \text{ m.c. de aire}$$

o bien 2.667 Kgr. ó 1,865 m.c. de oxígeno.

Del mismo modo cada kilogramo de hidrógeno necesita teóricamente.

$$34,784 \text{ Kgr. } \quad \text{o } 26,850 \text{ m. c. de aire}$$

o bien 8 Kgr. o 5,584 m. c. de oxígeno.

Cuando el combustible contiene oxígeno combinado o en forma de agua de constitución, es preciso deducir del hidrógeno el equivalente en este elemento del oxígeno contenido en el combustible; es decir $\frac{O}{8}$

luego:

$$V_a = 8.967 \text{ C} + 26.850 \left(H = \frac{O}{8} \right) \text{ m. c}$$

$$V_o = 1.865 \text{ C} + 5.585 \left(H = \frac{O}{8} \right) \text{ m. c.}$$

El poder comburivoro expresado en volúmenes de aire es 4,8 veces el expresado en volúmenes de oxígeno.

Productos de la combustión

En la combustión completa del carbono no hay variación de volúmenes porque un volumen de O_2 da un volumen de CO_2 ; en la combustión del hidrógeno cada volumen de O_2 consumido da lugar a dos volúmenes de vapor de agua

$$V \text{ (result.)} = 8,967 \text{ C} + 32,435 (H - O/8) + \frac{9 \times O/8 + A}{0,806} \text{ m.c.}$$

siendo A la humedad higroscópica.
es decir

$$V_{ig} = \frac{1.865 C + 11.170 \left(H - \frac{O}{8} \right) + \frac{9 O/8}{0.806} + \frac{A}{0.806}}{H_2O} +$$

$$+ \frac{7.102 C + 21.265 \left(H - \frac{O}{8} \right)}{N_2}$$

Cálculo de exceso del aire

Los humos de una combustión teóricamente completa estarán formados por anhídrido carbónico, vapor de agua y nitrógeno; pero al analizarlos con un aparato como el de Orsat, el vapor de agua se habrá condensado y se encontrará únicamente la mezcla de CO_2 y N_2 en la proporción de 1,865 C m. c. de CO_2 y $7,102 C + 21,265 (H - O/8)$ m. c. de N_2

Con estos datos podemos calcular el % (r_t) de CO_2 teórico que comparado con el (r_e) encontrando por el análisis nos dará la relación.

$$\frac{r_t}{r_e} = \frac{V_e}{V_t} = \varphi$$

La diferencia entre el volumen efectivo de gas y el volumen teórico será debido al exceso de aire E , luego

$$E = \varphi V_t - V_t = V_t (\varphi - 1) \text{ y el exceso de oxígeno } E_o = \frac{20,8 E}{100}$$

El exceso relativo de aire será $\frac{E}{V_t + X}$ en que $X = 5,585 (H - O/8)$.

El valor de φ podemos calcularlo fácilmente a partir del % (n) de oxígeno de los gases de la combustión.

En efecto dicho tanto por ciento será

$$n = \frac{100 E_o}{V_{eg.}} = \frac{100 E_o}{\varphi V_t} = \frac{20.8 V_t (\varphi - 1)}{\varphi V_t} = \frac{20.8 (\varphi - 1)}{\varphi}$$

es decir que $n \varphi = 20.8 \varphi - 20.8$

$$\text{de donde } \varphi = \frac{20.8}{20.8 - n}$$

Combustión Técnica de sólidos

Para que la combustión de un sólido tenga lugar con velocidad técnicamente aceptable es preciso calentar previamente el combustible a una temperatura de 500° a 1000°.

Durante este calentamiento previo, los componentes volátiles se separan casi completamente por destilación y sufren una descomposición o *cracking* con formación de finas partículas de carbón (hollín) que al ser arrastradas por la corriente gaseosa a lugares fríos del horno o de insuficiente concentración de oxígeno, pueden escapar a la combustión.

Puede evitarse la formación de hollín haciendo que esta destilación o coquización tenga lugar en una atmósfera oxidante porque al calentar con oxígeno los hidrocarburos que destilan a temperatura inferior a su punto de ignición como ha observado Bone, forman productos de adición con el oxígeno que no depositan carbón por descomposición.

Esto tiene importancia sobre todo en los carbones bituminosos pues en las turbas y lignitos su fuerte contenido en oxígeno aunque sea en forma de agua de constitución, los pone a cubierto de este inconveniente.

Las reacciones de oxidación que tienen lugar en la capa misma del combustible constituyen la llamada *combustión primaria*; pero los gases resultantes de la misma contienen CO, carbono de *cracking* e H procedente de la reacción del agua con el carbono, y estos gases darán lugar a otras reacciones de oxidación que en regiones más o menos alejadas de la parrilla constituyendo la *combustión secundaria*. El aire necesario para estas combustiones se llama *primario y secundario* respectivamente.

Si consideramos una parrilla sobre la cual se ha formado por destilación del carbón una capa de cok caliente, y tomamos muestras de gas a distintas alturas, las analizamos y llevamos su composición, como ordenadas, a una gráfica cuyas abscisas son distancia a la parrilla del punto explorado, obtenemos las curvas de la figura 2.

Estas curvas varían algo con la clase de carbón, con su tamaño y con la velocidad del viento; pero sus posiciones relativas varían muy poco. Cuando aumenta la velocidad del aire, estas dos curvas apenas varían, a pesar de que la temperatura se eleva, lo que indica que la velocidad de combustión está controlada principalmente por la velocidad de difusión del oxígeno a través de la película de aire que rodea al combustible.

Al elevar la velocidad del viento únicamente tienden a aplanarse y a desviarse a la derecha tanto la curva de CO como la de CO₂ sin que este desplazamiento llegue a ser proporcional al aumento de velocidad del viento, lo que indica que la formación de CO no está controlada por la velocidad de difusión sino más bien por la de la reacción $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$. Aún a temperaturas altas, esta reacción es más lenta que la de formación de CO₂ a partir del oxígeno por lo que el equilibrio solamente se alcanza con largos tiempos de contacto y capas de mucho espesor. Para evitar la formación de chimeneas, el espesor mínimo de la capa de combustible debe ser de 75 a 150 mm. y es prudente emplear un espesor aún mayor; pero si el combustible contiene mucha materia pulverulenta habrá de emplear menor espesor.

A partir de la parrilla se encuentra:



1.º Una zona oxidante en la que la temperatura crece progresivamente al mismo tiempo que la concentración en CO_2 aumenta y disminuye la de oxígeno.

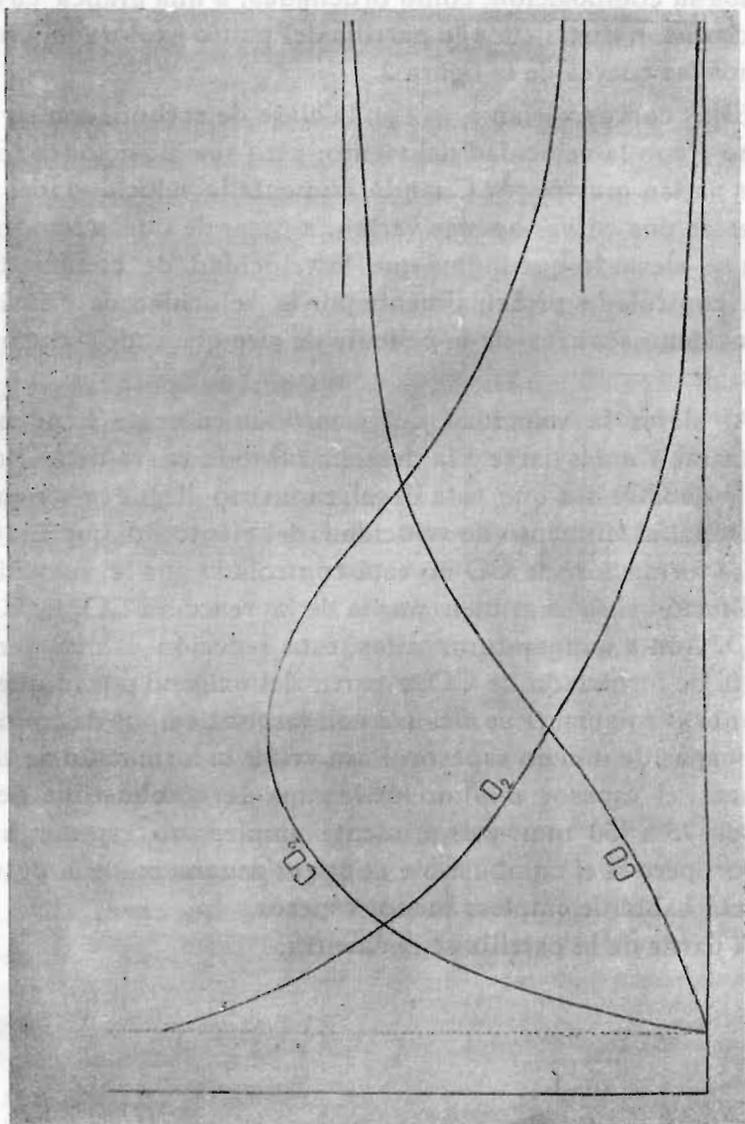


Fig. 2

2.º Una zona neutra de combustión completa en que la temperatura llega a un máximo.

3.º Una zona reductora en la que el CO aumenta progresivamente y la temperatura decrece.

De esta distribución se sacaba partido en los antiguos hornos de hogar bajo como la forja catalana: En la parte más alejada de la tobera se reducía el mineral y en la parte más próxima se afinaba el hierro reducido, oxidándose las impurezas.

El punto de inflexión según Le Chatelier, se halla distante de la parrilla a unas 10 veces el diámetro de los trozos del combustible.

Las cenizas, además de proteger la parrilla contra un exceso de temperatura, pueden influir por su fusibilidad. Si son muy refractarias, como las del carbón vegetal, se acumulan en forma de polvo fino que obstaculiza la entrada de aire; pero se eliminan fácilmente por agitación mecánica; pero si son muy fusibles forman unan concreciones o escorias que pueden ofrecer serias dificultades a la combustión.

La marcha de los gasógenos está limitada casi siempre por la fusibilidad de las cenizas. En condiciones análogas pueden gasificarse 75, 50, y 25 Kgrs. por m.² de parrilla y hora con carbones cuya fusibilidad de cenizas es 1450°, 1300° y 1150° respectivamente.

Combustión técnica de líquidos

El empleo de combustibles líquidos tiene la ventaja de la facilidad de control y regulación de la combustión. Si se trata de combustibles muy volátiles se hace una mezcla de sus vapores con el aire necesario para la combustión. Si no son volátiles, es preciso pulverizarlos en gotas finas que son arrastradas por el aire de combustión y en ambos casos esta es tan rápida que la combustión primaria, el cracking y la combustión secundaria son prácticamente simultáneas. Si no se hi-

ciese una mezcla íntima del combustible con el aire se formaría en la mayoría de los casos hollín, con la consiguiente pérdida de rendimiento.

Combustión técnica de gases

En realidad toda combustión puede ser considerada como combustión de gases admitiendo una gasificación previa de las fases líquida o sólida.

El máximo aprovechamiento de la combustión depende con frecuencia de ciertas propiedades de las llamas que vamos a exponer brevemente:

La cantidad de calor que se transmite por radiación se mide por la *temperatura de radiación* T_r que es la temperatura del cuerpo negro que daría una radiación total equivalente a la de la llama a la temperatura T . Estos valores están relacionados por, la ecuación

$$T_r^4 = E_t \cdot T^4, \text{ en que } E_t \text{ es el poder emisor total.}$$

Esta ecuación es una consecuencia de la ley de Stephan.

Ahora bien los productos de la combustión son en general poco radiantes. A 2.200° los productos de la combustión del hidrógeno con aire ofrecen una temperatura de radiación de solamente 600° K.

El más radiante de los productos de la combustión es el CO_2 en virtud de sus dos bandas de absorción 2,7 y 4,4 micras.

En la figura 3 pueden verse las curvas de absorción del CO_2 en las dos bandas mencionadas a las temperaturas de 1200° y 2000° en comparación con las curvas de absorción del cuerpo negro a las mismas temperaturas.

Pero es sabido que cuando la temperatura se eleva se desplaza la distribución de la energía hacia las longitudes de onda cortas de acuerdo con la ecuación de Plank

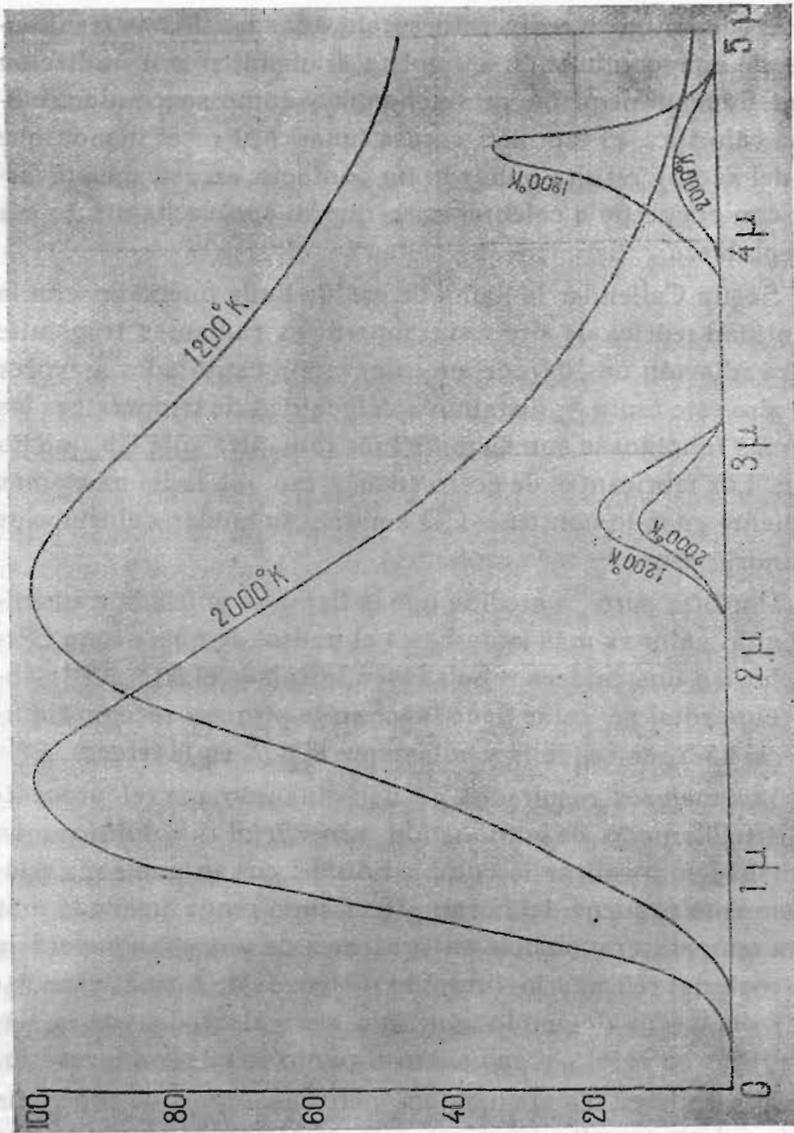


Fig. 3

por lo que más a de 2.000° K la más importante de estas dos bandas de absorción desaparece practicamente y la otra disminuye considerablemente.

Es decir, que a temperaturas elevadas las llamas resultantes de una combustión completa transmiten por radiación una fracción pequeña de su energía y como su conductibilidad calorífica es también escasa (unas 620 veces menor que la del acero) resulta obligado un contacto excesivamente largo con el cuerpo a calentar para que su aprovechamiento sea aceptable.

Según Callendar la llama de gas de hulla quemado con la cantidad teórica de aire y sin superficies radiantes transmite por radiación un 10 % de su calor y con cantidades mayores de aire este tanto % disminuye. A igualdad de temperatura las llamas fuliginosas son siempre más radiantes que las que no son. Los fabricantes de acero encuentran que la llama es más caliente cuando contiene CO aunque su poder calorífico es menor, porque es más radiante.

Por otra parte, a medida que la llama se enfría la transmisión de calor es más lenta hasta el punto de que, según Berthelot, en una caldera tubular bien instalada el 80 % de la absorción total de calor tiene lugar en la primera sección tubular; el 15 % en segunda y solamente el 5 % en la tercera.

Los mejores resultados se han obtenido por el procedimiento llamado de *combustión superficial o catalítica* que consiste en localizar la combustión del gas en una zona relativamente pequeña del horno procurando tenga lugar a la más alta temperatura posible en presencia de una gran superficie de material refractario (montón de trozos de formas especiales) dispuesto de modo que una vez calentado por la llama, ceda su calor por radiación al punto en que sea necesario.

Teniendo en cuenta que un metro cuadrado de superficie colocada perpendicularmente a la dirección de las llamas se calienta aproximadamente cuatro veces más que si estuviera colocada paralelamente a dicha dirección, basta con frecuencia situar frente a las llamas un pequeño muro o altar ligeramente inclinado.

En estas condiciones la temperatura de combustión debe ser lo más alta posible ya que por encima de 1000° la ley de Stephan no se cumple alcanzando la proporcionalidad a una potencia de T superior a 4 llegando hasta la $8.^{\text{a}}$ potencia.

Un medio de elevar la temperatura de combustión es el calentamiento previo del gas, del aire o de ambos. De esta forma al calor de combustión se adiciona el calor sensible de la mezcla gaseosa.

Otra razón que abona el interés de producir altas temperaturas es el hecho perfectamente comprobado de que la temperatura de los gases en la chimenea es inversamente proporcional a la del hogar.

Las superficies radiantes ejercen además una acción catalítica de aceleración sobre las combustiones. Es sabido que reacciones entre gases que tienen lugar lentamente en el interior de la masa de gas se producen rápidamente en la superficie del mismo que está en contacto con las paredes del recipiente y esta acción catalítica es tanto mayor cuanto más elevada es la temperatura de la superficie sólida.

Como quiera que las mezclas combustibles que producen temperaturas máximas de combustión son así mismo las de mayor velocidad de inflamación hay que operar con ellas en condiciones que eviten el retroceso o soplado de la llama. La velocidad de salida de la mezcla gaseosa tiene que ser siempre superior a la velocidad de propagación de la llama; pero no debe ser tampoco muy superior a ella. En la figura 4 se recogen las experiencias de Ronald y Chapman con diferentes combustibles con un quemador de 25 mm. de diámetro. Se tiene en general un límite inferior correspondiente a mezclas que contienen un exceso de aire y un límite superior correspondiente a una concentración excesiva en combustible.

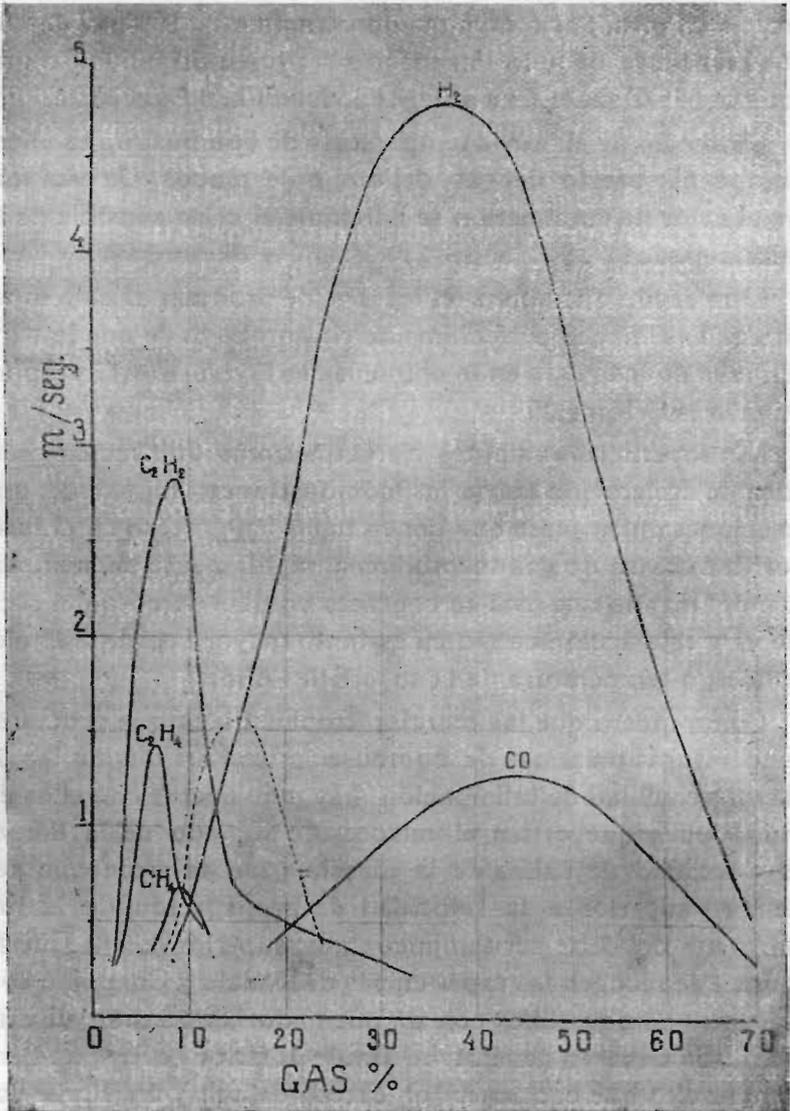


Fig. 4

Cálculo aproximado de la temperatura de combustión

Según Malliard y Le Chatelier las calorías necesarias para elevar la temperatura de un gas de $T.^{\circ}$ a T'° son

$$Q = a \frac{T' - T}{1000} + b \frac{T'^2 - T^2}{1.000^2}$$

siendo a una constante común a todos los gases e igual a 6, 5 y b otra constante que depende de la naturaleza del gas y vale, para los gases perfectos 0, 6; para el vapor de agua 2, 9; para el CO_2 3, 7. El calor producido en la combustión, salvo las pérdidas por radiación, conducción, combustible no quemado, etc., se emplea en calentar los gases resultantes de la combustión. Aplicando aditivamente el principio anterior a todas las moléculas-gramo de los componentes de la mezcla gaseosa resultante de la combustión se podrá formar siempre una ecuación de 2.º grado de tipo.

$$Q_u = \sum a \frac{T' - T}{1000} + 6 \frac{T'^2 - T^2}{1000^2}$$

que permite hallar fácilmente el valor de la temperatura de combustión $T.^{\circ}$

La medida directa de la temperatura es muy difícil, entre otras razones, porque un cuerpo sólido sumergido en una llama no llega a tomar la temperatura de ésta porque irradia continuamente calor según su poder emisor.

En la práctica puede ser suficiente el cálculo que acabamos de indicar; pero en un análisis más riguroso de esta cuestión o cuando la combustión se haga con oxígeno puro y por tanto a más alta temperatura, no puede aplicarse ya la ecuación anterior.

Cálculo del calor específico molecular de un gas

Cualquiera que sea el camino a seguir para calcular la temperatura de combustión se reducirá en último extremo a dividir el número de calorías absorbidas por los humos por su calor específico medio.

Ahora bien el calor específico es una función de la temperatura bastante compleja y cuantas ecuaciones se han propuesto para determinarlo solo dan resultados aceptables entre las temperaturas para las cuales fueron calculadas, con una aproximación tanto menor cuanto más amplio sea el intervalo de temperatura para el que son aplicables. Con esta clase de ecuaciones no es posible hacer extrapolaciones.

La mecánica estadística ha resuelto esta dificultad permitiendo revisar el concepto de calor específico molecular.

El calor específico de un gas consta de dos partes, una invariable C_{po} y otra C_s que depende únicamente de la temperatura y se anula en el cero absoluto. Es decir. $C_p = C_{po} + C_s$.

En los gases monoatómicos no existe más componente que la invariable; es decir, la molécula solo es susceptible de traslación. Sus calores específicos son:

$$C_v = 3/2 R \quad \text{y} \quad C_p = 5/2 R \quad (R = 1,98)$$

En los gases diatómicos hay que añadir la energía de rotación y su calor específico a presión constante vale $7/2$ u $8/2$ de R , según su constitución.

En los gases di y poliatómicos las moléculas son susceptibles además de vibraciones intramoleculares que dependen muy estrechamente de la temperatura.

En un determinado volumen de un gas un cierto número de moléculas poseerán un movimiento oscilatorio de una frecuencia determinada y el número de estas moléculas crece con la temperatura. El valor de C_s se calcula según la ecuación de Einstein en función de

$$\text{Cita} = \frac{h\nu}{k}$$

este valor de θ se llama *temperatura característica* del cuerpo considerado.

En las tablas de Landolt-Börnstein.—*Physikalisch-Chemische Tabellen* 5.^a edición, 1.^o suplemento, pág. 702, se dan los valores de la función (θ/T) .

Las moléculas poliatómicas tienen varias frecuencias de vibración características y en este caso, C_s será la suma de las funciones φ relativas a cada temperatura multiplicadas por el correspondiente peso estadístico de cada frecuencia de oscilación.

El calor específico medio que es lo que en este caso nos interesa conocer vale

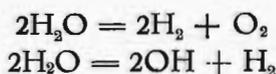
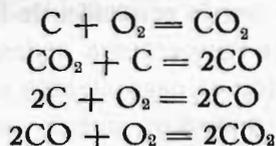
$$C_s = \frac{1}{T-t_0} \int_{t_0}^T C_s \, dT = \frac{1}{T-t_0} \left[\int_0^T C_s \, dT - \int_0^{t_0} C_s \, dT \right]$$

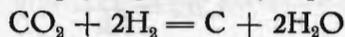
Las tablas de Landolt dan los valores de las integrales.

NOTA: Por dificultades tipográficas se ha sustituido el signo integral por \int

Cálculo de la constante de equilibrio

Todos los combustibles de interés técnico contienen carbono, hidrógeno o ambos y su combinación con el oxígeno dará lugar a las siguientes reacciones:





Si en la isocora de Van t'Hoff sustituimos Q_t por su valor deducido de la ecuación de Kirchhoff.

$$Q_T = Q_0 - \int_0^T \sum C_p dT$$

en que $\sum C_p$ es la suma de los calores específicos a presión constante de los cuerpos que intervienen en el equilibrio, con el signo + los de los cuerpos resultantes y con signo—los de los cuerpos reaccionantes, y expresamos además C_p en función de sus dos componentes, tendremos

$$\frac{dLK_p}{dT} = - \frac{Q_0 - T \sum C_{p0} - \int_0^T \sum C_s dT}{R T^2}$$

integrando esta ecuación y pasando de logaritmos naturales a decimales, tenemos

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4,572 T} + \frac{1}{1,986} \left(\sum C_{p0} \right) \log T + \frac{1}{4,572} \int_0^T \frac{dT}{T^2} - \int_0^T \sum C_s dT + I_k$$

Esta fórmula aunque parece complicada es fácil de aplicar:

Q_0 lo calculamos por la ecuación de Kirchhoff a partir del calor de reacción a la temperatura ordinaria. Como el calor específico de oscilación es despreciable por debajo de la temperatura ordinaria, podemos tomar para esto C_{p0} en vez de C_p .

La integral doble del tercer término la dan ya calculada las tablas de Landolt (1.º suplemento p. 703 y 704) bajo el título

$$-\frac{F-F_0}{T}$$

advirtiendo que los valores de las tablas se refieren a sólidos con tres grados de libertad y hemos de dividir por tres al aplicarlas a los gases.

La constante de integración I_k se deduce de algunas medidas experimentales de los respectivos equilibrios, si han sido hechas, y si no se calculan sumando las constantes de los constituyentes del equilibrio con la misma regla de signos dada anteriormente.

P. Montagne en su obra «*calcul numerique des Equilibres chimiques*» págs. 98 y 192, da un nomógrama de puntos alineados que facilita considerablemente este cálculo.

Para cada equilibrio habrá que determinar el valor de su constante y con todas ellas se calculará la composición de la mezcla gaseosa.

Cálculo más aproximado de la temperatura de combustión

La temperatura de combustión en C.º estará dada por la ecuación:

$$t = \frac{q x}{\bar{C}_p x}$$

en que q representa el calor *desprendido* al formarse una molécula gramo de cada componente de los humos y \bar{C}_p el calor específico medio molecular de cada uno de dichos componentes y x la proporción presente de cada uno.

El nitrógeno figurará en ambos miembros del equilibrio

cuando las combustiones tengan lugar en el aire y no inter-
vendrá en la temperatura por su calor de formación, pero sí
por su calor específico.

La influencia de un exceso de oxígeno sobre la temperatu-
ra de combustión puede expresarse por la ecuación.

$$\frac{d T_c}{d (O_2)_e} = \frac{d T_c}{d \theta} \times \frac{d \theta}{d (O_2)_e} \text{ en que } \theta = \sqrt{\text{concn.}^n \text{ relativa de } O_2}$$

Para encontrar un máximo superior a T_c sería preciso que
la derivada se hiciera positiva; pero permanece siempre nega-
tiva o cero lo que indica que nunca un exceso de oxígeno da-
rá lugar a una elevación de la temperatura de combustión.

Hemos dicho que el valor más alto que puede tomar esta
derivada es cero. Cuando esto ocurra, al valor correspondien-
te de la temperatura de combustión corresponderá también
un cierto valor de la presión total. Unicamente elevando la
presión lograremos que la derivada sea positiva con un má-
ximo superior a T_c ; es decir que por elevación de la presión sí
se puede elevar la temperatura de combustión.

Expresión gráfica de los procesos de combustión elementales más importantes

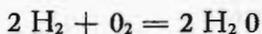
En la figura 5 las abscisas expresan el número de moléculas
de oxígeno que intervienen en la combustión de una molécula
de combustible con la salvedad de que la escala del benceno es
tres veces menor para que sea directamente comparable a la de
el acetileno.

El eje de ordenadas comprende una rama negativa de valores
— Q de las cantidades de calor absorbidas en el calentamiento
de los gases y en las reacciones de disociación. A la rama
positiva comprende: Una primera escala + Q de calores de
formación de los cuerpos a que cada curva se refiere de modo
que el trozo de ordenada comprendido entre dos cur-

vas mide el desprendimiento de calor correspondiente a la formación del cuerpo indicado entre las mismas. Una segunda escala de 0 a 1 mide las concentraciones relativas de los cuerpos presentes en equilibrio a la temperatura de combustión.

Una tercera escala indica la temperatura de combustión resultante, reducción hecha del descenso producido por la disociación. Todos los gráficos se refieren a la presión ordinaria.

Hidrógeno. La máxima temperatura corresponde a la reacción teórica



la cantidad de calor desprendida por formación de agua es mínima relativamente para esta mezcla. El descenso de temperatura a ambos lados de esta curva es disimétrico siendo más perturbador un exceso de hidrógeno.

Metano. A causa del elevado calor de formación positivo del metano, resulta su temperatura máxima de combustión inferior a la del hidrógeno. La temperatura máxima de combustión se alcanza con menor cantidad de oxígeno que la necesaria para la combustión completa (2 m.) pero, a causa de la abundancia de hidrógeno, la temperatura se conserva casi invariable cuando se aumenta la proporción de oxígeno hasta que la combustión sea completa.

Las disociaciones son poco importantes predominando la del hidrógeno.

Acetileno. Cuando la proporción de oxígeno es insuficiente la combustión tiene lugar según la ecuación



y los productos de la combustión son CO, H₂ y C no quemado, La temperatura es ya muy elevada aunque limitada por la disociación del H₂.

Si el oxígeno se encuentra en mayor proporción, la temperatura se eleva hasta un máximo para una proporción de oxígeno 3/2 con formación de CO y de H₂O, y un aumento paralelo de las disociaciones.

Un nuevo aumento de oxígeno hace descender la temperatura de combustión porque, aunque este aumento tiende a disminuir las disociaciones, no basta esta acción a compensar el aumento de capacidad calorífica de los gases.

Puede apreciarse el importante papel que desempeña el calor de formación negativo de este hidrocarburo (54,8 Cal.) superior al 60 % del calor total absorbido por los gases en el máximo de temperatura.

Benceno. A causa de su menor calor de formación, puede apreciarse una temperatura de combustión inferior a la del acetileno con su correspondiente disminución de disociaciones.

La temperatura máxima se alcanza cuando la proporción de oxígeno es



o sea 2/1 en vez de 1,5/1 en el caso del acetileno.

Carbono. La curva de temperatura es continuamente decreciente y la disociación del oxígeno tiene lugar antes de que su combinación con el CO tenga lugar. La curva de temperaturas máximas a presiones crecientes permitiría extrapolar un máximo *maximorum* de 6.600° K. para P, infinita.

El Diagrama It.

Si llamados (P_c i) al poder calorífico inferior del combustible en Kcal/ Kgr. (o por m. c. n.); (V) a la cantidad de humos en m. c. n./Kgr. de combustible (o por m. c. n) (q) al ca-

lor total de los humos en Kcal/m. c. n., resultará en una combustión adiabática y sin pérdidas

$$q = \frac{P_{ci}}{V} \text{ Kcal/m. c. n.}$$

siendo nulo el calor sensible a 0°C . de acuerdo con la definición de poder calorífico; pero esta ecuación es menos sencilla de lo que parece.

Rosín y Fehling tuvieron la idea feliz de suponer que entre el poder calorífico inferior de un combustible y la cantidad de humos que produce deben existir ciertas relaciones rigurosas.

La aplicación de métodos estadísticos ha confirmado esta suposición y les ha permitido establecer las siguientes ecuaciones estadísticas:

$$\text{Volumen de Humos } V_o = \frac{\text{C. sólidos}}{1000} P_{ci} + 1,65; = \frac{\text{C. líquidos}}{1000} P_{ci}; = \frac{\text{Gases pobres}}{1000} P_{ci} + 1; = \frac{\text{Gases ricos}}{1000} P_{ci} + 0,25$$

$$\text{ld. de aire teórico} = A_o \frac{1,01}{1000} P_{ci} + 0,5; = \frac{0,85}{1000} P_{ci} + 2; = \frac{0,875}{1000} P_{ci}; = \frac{1,09}{1000} P_{ci} - 0,25$$

La existencia de estas relaciones tiene una explicación muy sencilla que hasta hace poco ha pasado desapercibida: Si volvemos la vista hacia la estequiometría de la combustión vemos que la concentración de calor en los gases de la combustión en el aire de un átomo gramo de carbono y de una molécula gramo de hidrógeno son:

$$Q_c = \frac{95.600}{22.4 + \frac{79}{21} 22.4} = 896 \text{ Kcal/mcn}; Q_{H_2} = \frac{58.140}{22.4 + \frac{79}{21} \frac{22.4}{2}} = 899 \text{ Kcal/mcn}$$

Es decir que si el CO_2 y el vapor de agua tuviesen el mismo calor específico, la temperatura de combustión en el aire sería la misma para el carbono que para el hidrógeno.

Tomando un valor medio para $Q = \frac{P_{ci}}{V} = 898 \text{ Kcal/m. c. n.}$, tendríamos

$$V = \frac{1}{898} P_{ci} = \frac{111}{1000} P_{ci}$$

Esta relación es aplicable a todos los hidrocarburos cuyo calor de formación sea despreciable respecto al calor de combustión.

En los combustibles sólidos estudiaron después la influencia del agua y del oxígeno y dedujeron la ecuación:

$$V_o = \frac{1,11}{1000} P_{ci} + 1,91 W + 140 O \left\{ \begin{array}{l} W = \% \text{ de humedad} \\ O = \% \text{ de oxígeno} \end{array} \right.$$

pero encontraron estadísticamente que (W) y (O) están ligados a P_{ci} por la ecuación:

$$1,91 W + 1,4 O = 1,65 - \frac{0,22}{1000} P_{ci}$$

valores que sustituidos en la ecuación anterior nos dan la ecuación escrita anteriormente para los combustibles sólidos.

En los combustibles líquidos no influye la humedad porque prácticamente no existe y el oxígeno, aún en los casos más desfavorables, (aceites carbólicos) conduce a un error máximo de 1 % que puede despreciarse.

En los combustibles gaseosos las perturbaciones son más numerosas y más importantes puesto que los gases son generalmente combustibles artificiales cuyas propiedades dependen del procedimiento de su formación.

Además del calor de formación de los distintos hidrocarburos harán sentir su influencia el CO_2 , el CO, el N_2 y SH_2 , influencia que puede expresarse cuantitativamente por la ecuación

$$V_o = \frac{1,11}{1000} P_{ci} + v (CO_2 + N_2) - 0,5 v CO + 1,05 v CH_4 +$$

$$1,36 v I_2 H_6 C_2 - 0,75 v C_2 H_4 + 1,39 v H_2 S$$

en que (v) indica el % de cada componente.

con lo que no solo se garantiza el volumen de ventas sino que la contabilidad será más rápida y más adecuada al nivel técnico.

Para que la relación entre el (F_{21}) y (F_{12}) pueda ser un equivalente práctico de (F_{11}) que existiese una relación entre (F_{21}) y el volumen de otro producto que lo complementa. Para volverse sobre su realidad se ha efectuado un estudio minucioso y se guarda dentro de los límites.

En efecto, una serie de datos complementarios hace que se pueda establecer un lenguaje, además de confirmar este aspecto, como se

calor, el sistema del que depende el intercambio de calor con los gases que reaccionan, se llama el calor de reacción. Los tres tipos de entalpía de una reacción química se conocen por el nombre de: entalpía de formación, entalpía de combustión y entalpía de reacción. El signo negativo o positivo indica el sentido de la reacción, pero el signo positivo profunde en su significado.

Desde luego podemos definir ΔH con ΔH_f , ΔH_c y ΔH_r en la fórmula:

$$\Delta H = \Delta H_f + (2-1) \Delta H_c$$

en que (1) es el número de veces que cada una de las reacciones se efectúan.

Formulaciones

Si el calor de combustión es definido en la combustión de 1 gramo de C_2H_2 en calor específico molar, el calor de reacción que se define con ΔH_r de combustible es:

$$\Delta H = \Delta H_c \cdot n$$

a la relación ΔH_r molar ΔH_c . Dado, en italiano de donde se tomó.

Si se presenta el gas combustible una reacción química en cada procedimiento ΔH_r se da de ΔH_c y la reacción. La misma reacción química se efectúa al calor total de los gases.

He dicho que el procedimiento es:

$$\Delta H = \left(\frac{1}{2} \Delta H_{c1} + \frac{1}{2} \Delta H_{c2} \right) \cdot n$$

al gas que se da por separado a una temperatura. Así puede simplificar esta fórmula si se considera que el procedimiento es aplicable en la práctica a los gases que se

los que predominan los gases diatómicos (CO y H_2) y su (Cpm) es sencillamente igual al del aire.

Es decir

$$\frac{Q}{V} = \frac{A+1}{V} \text{Cpmt Kcal/m}^3\text{n}$$

Influencia de la disociación a temperaturas moderadas

El efecto de una disociación del CO_2 y del vapor de agua es el siguiente: 1.º una cierta cantidad del vapor sensible se transforma en calor latente en la cuantía siguiente:

$$q_D = V_{\text{CO}_2} 3.050 \alpha_{\text{CO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} 2.560 \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{K cal/m}^3\text{n}$$

2.º la transformación de gases tri en di atómicos dará lugar a una disminución del calor específico de la mezcla gaseosa. Este segundo efecto frena la caída de temperatura producida por el primero. Además el calor latente de la disociación no se puede considerar perdido sinó simplemente diferido pues será devuelto cuando el enfriamiento haga retroceder el equilibrio a temperaturas, superiores aún a las de régimen, en la mayor parte de los casos.

Por otra parte la disminución de la velocidad de transmisión que ésto pudiera producir juntamente con la disminución del salto térmico se compensa en gran parte por la mayor conductibilidad térmica de los gases disociados.

En efecto, la transmisión del calor procede de que al chocar las moléculas equilibran sus diferencias de energía cinética por sus mutuas impulsiones; es lo que Nernst ha llamado difusión de la fuerza viva y como las moléculas que se han disociado son precisamente las que han alcanzado las temperaturas más altas, al igualar su temperatura con las moléculas más frías devolverán el calor latente de disociación.

Así, se ha observado que el NO_2 disociado tiene una conductibilidad triple que el no disociado. Ahora bien, siendo la

conducción térmica un cambio de fuerza viva, el aumento de conductibilidad será proporcional a la relación: energía latente de disociación, energía cinética y ésta última, a igualdad de temperatura, es proporcional al peso molecular y además, el calor latente que para el NO_2 vale 13, es de 68 para el CO_2 y 57 para el H_2O ; luego en estos últimos se acusará más el aumento de conductibilidad.

Si consideramos, por último, que la constante de disociación es pequeña dentro de los límites de temperatura que nos hemos impuesto y que no se trata de gases puros sino diluidos en una gran masa de nitrógeno, se comprende fácilmente que podrá hacerse una interpolación entre valores extremos sin cometer gran error.

En resumen, vemos como el aire de combustión, el volumen de los gases, el calor total de los mismos y la temperatura de combustión son funciones sencillas del poder calorífico inferior y del exceso de aire.

Sirviéndose de estas ecuaciones Rosín y Fehling han publicado en estos últimos años unos diagramas con ayuda de los cuales pueden resolverse con la aproximación suficiente en esta clase de cálculos, los más variados problemas técnicos sin más que unas lecturas de los mismos y de ello vamos a poner algún ejemplo.

Ejercicio I

Supongamos que en un horno necesitamos utilizar horariamente 1.000.000 de calorías a una temperatura de régimen de 1.200°C . y que disponemos de hulla con un poder calorífico inferior de 7.000 cal. Se trata de calcular cual sería el consumo horario con excesos de aire del 80 % y del 50 % respectivamente.

El diagrama (IV) Fig. 6 nos da un calor total de los humos de 500 cal/mc.

El diagrama (IX) Fig. 7 nos dice que al 80 % de exceso de aire corresponde un contenido en aire de los humos del 45 %.

El diagrama (It) nos da para 500 cal, en estas condiciones una temperatura de combustión de 1.380.°

Como a la temperatura de régimen (1.200.°) los humos contienen 425 cal el calor cedido será $500 - 425 = 75$ cal.

$$\text{El rendimiento térmico sería } R = \frac{75}{500} = 0,15$$

y con un rendimiento de horno de 80 % el consumo horario sería:

$$\frac{1.000.000}{0,15 \cdot 0,8 \cdot 7.000} = 1.190. \dots 12.000 \text{ Kgr/hora.}$$

Con $n=1,5$ el contenido calorífico de los gases sería 600 cal (diag. IV).

y el rendimiento térmico $R = \frac{600 - 450}{600} = 0,283$.

el consumo horario sería ahora de $1,19, \frac{0,15}{0,283} = 640$ Kgr.

Ejercicio II

Sea un horno cuya temperatura de régimen es de 1.200.°C calentado con gas de gasógeno de 1.200 cal y queremos saber hasta qué punto remuneraría el sustituir este combustible por gas de hornos de cok de 4.000 calorías.

A primera vista parece que bastaría comparar la relación de sus riquezas caloríficas con la relación de sus precios para saber a que atenerse. Pero es preciso además tomar en consideración el rendimiento término de cada gas.

El gas de gasógeno según el diagrama VI y admitiendo en ambos casos un exceso de aire de 20 %, tendrá en los humos un contenido calorífico de 575 calorías.

Deduciendo de éstas las 445 cal que según los diagramas (IV) é (I t) contienen los gases a la temperatura de régimen (1.200.º) tenemos una caída térmica de $575 - 445 = 130$ cal/mcn. El rendimiento térmico es:

$$R_g = \frac{130}{575} = 22,6\%$$

para el gas de hornos de cok, $q = 710$ cal según el diagrama (VI) a la temperatura de combustión y según el diagrama (It) de 440 cal a la temperatura de régimen. La caída térmica será pues de 270 cal y el rendimiento térmico:

$$R_k = \frac{270}{710} = 38\%$$

La sustitución será pues ventajosa desde el punto de vista térmico en tanto que el precio del mc. de gas de hornos de cok cueste menos de $\frac{4.000}{2.200} \times \frac{38}{22,6} = 5,6$ veces el precio de un metro cúbico del gas de gasógeno.

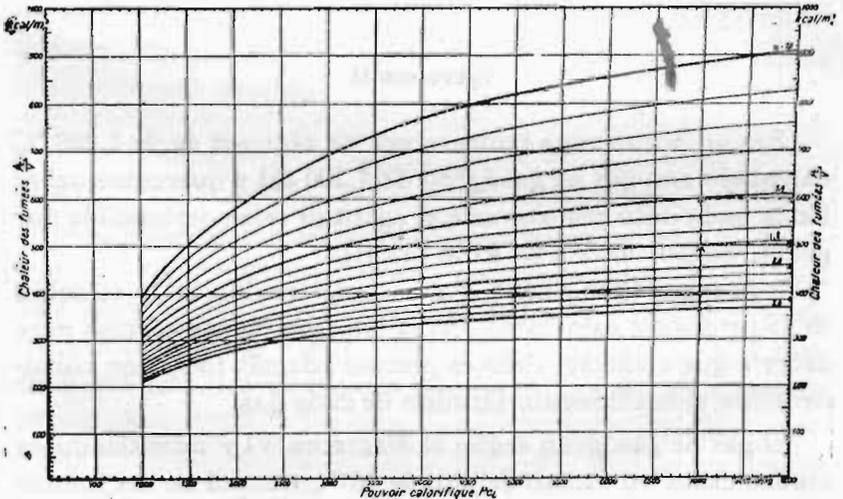


Fig. 6

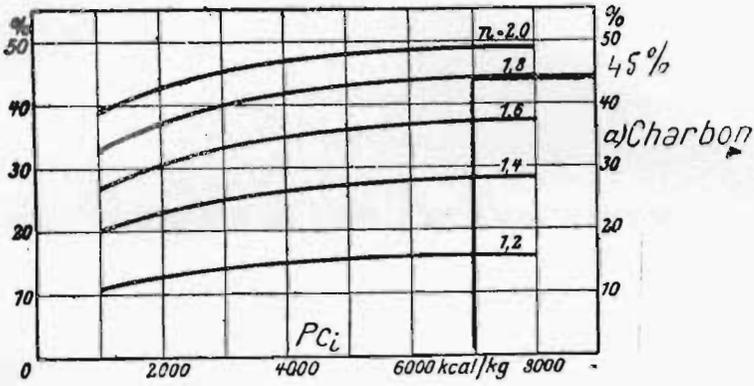


Fig. 7

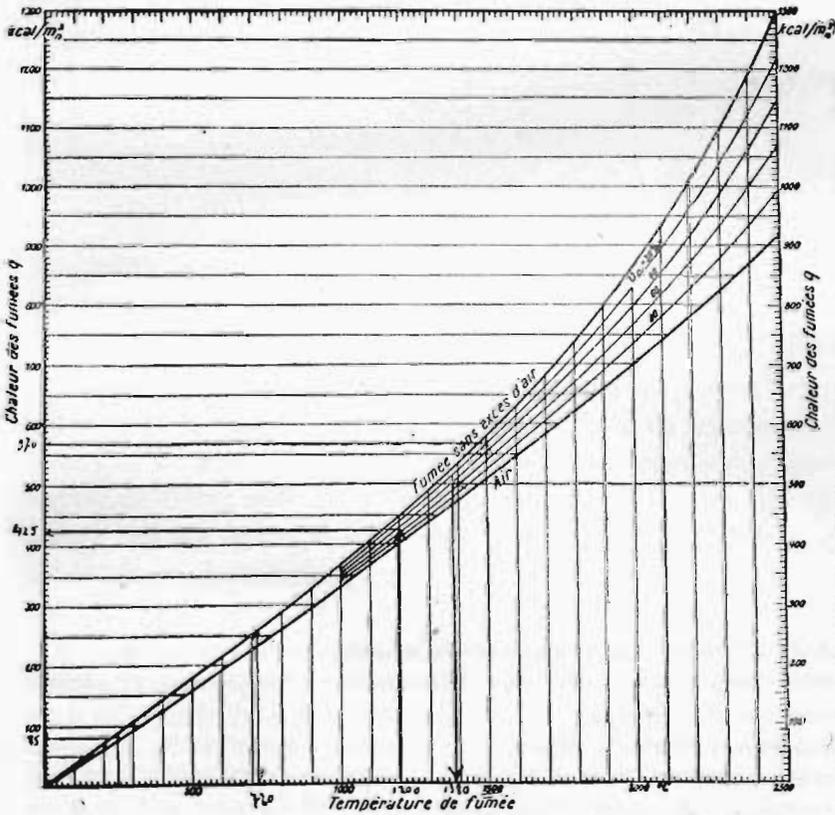


Fig. 8