9.1.1. PODERES CALORIFICOS DE COMBUSTIBLES.

El poder calorífico (Qpc) de un combustible es una propiedad muy - importante, porque determina la cantidad de calor (y finalmente de trabajo) que se puede obtener de la unidad de masa o volumen del - combustible, quemándolo completamente. Se le determina en /kcal/kg/, /kcal/m^3/ /kJ/kg/, /kJ/m^3/ o /Btu/kg/. Se le recuerda que de 1 kcal se obtienen 4.2 kJ o 3.97 Btu del trabajo (1J=1Nm, 1kJ=10^{3}J=1kNm y - 1Btu=1055J).

Principalmente se distinguen dos tipos de poderes caloríficos :

1. poder calorífico superior (bruto)- Qpcs, que es la cantidad de - calor obtenida de la unidad de masa o de volumen, cuando el agua formada por la combustión se condensa completamente durante la - prueba (pues se encuentra en el estado líquido).,
2. poder calorífico inferior (neto), Qpci, que es la cantidad de calor obtenida de la unidad de masa o de volumen, cuando el agua - formada por la combustión existe solo en el estado vapor (gaseoso).

Para explicar se debe decir que cada proceso de combustión de combustibles que contiene hidrógeno (para motores automotrices) forma en - sus productos una cierta cantidad de agua.

Si el H_2O se condensa, se obtendrá una mayor cantidad de calor que si el agua existiera en estado de vapor (gaseoso) y por eso se les llama procesos bruto y neto. Además, en la literatura muy frecuentemente - se usa la denominación pura "poder calorífico del combustible" que - debe entenderse prácticamente como el poder calorífico inferior porque el otro se le designa como superior o bruto para distinguirlo.

El calor de combustión se mide a volumen constante o a presión constante. El primero puede medirse mediante la bomba calorimétrica (de-Berthollet,Mahler, Krocker, Hempel, Emerson, etc.), y el segundo mediante un calorímetro de gas (de Junkers, de Precisión Scientific -- Co., etc.). En ambos casos existen varias construcciones de bombas y calorímetros tratadas en la literatura adecuada de Transferencia de-Calor o de Termodinámica. Para combustibles usados en motores ECH -- (Otto) el más importante es el poder calorífico de volumen de mezcla de aire-combustible, designado en las /kcal/mm^3/, /kJ/mm^3/, /Btu/mm^3/ o /kcal/kmol/, /kJ/kmol/ y /Btu/Kmol/ que se determina para varios --

rendimientos volumétricos η_v = 0.4- 1.6. Hay equivalencias de Kmol (Kilomol) llamados como densidad de Kmol-μ. Por ejemplo para aire-μ= 29 Kg/Kmol, para hidrógeno H_2 es μ= 2 kg/Kmol, para bióxido de-carbono CO_2 es μ= 44 kg/Kmol, para oxígeno O_2 es μ= 32 kg/Kmol, -- etc.

La tabla en la fig. 37 muestra el poder calorífico inferior Qpci~ Qpc para la mezcla normal con η_v= 1.

Combustible	Poder calorifico inferior Qpci~Qpc					
	Kcal/mm^3	kJ/mm^3	Btu/mm^3	Kcal/Kmol	kJ/Kmol	Btu/Kmol
Mezcla aire gasolina en η_v=1.	890	3740	3545	20 000	83 800	79431
Mezcla aire keroseno en η_v=1.	895	3760	3564	20 100	84 400	80 000

Fig.37. Poderes caloríficos de las mezclas combustibles automotrices y de aviación (con keroseno).

Los valores máximos del poder calorífico de mezclas combustibles se logran para el rendimiento volumétrico η_v=1 que se muestra en la -- fig. 38, que se denominan por esta razón,como mezclas pobres (a gasolina; η_v>1) y mezclas ricas (a gasolina; η_v<1).

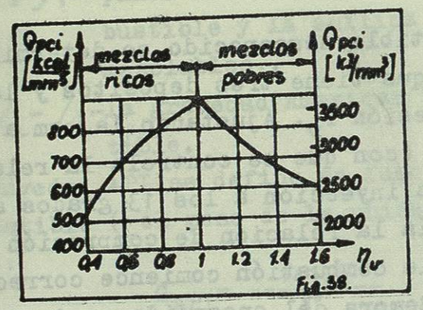

Fig. 38.
Valores de poderes caloríficos inferiores Qpci de mezclas ricas y pobres automotrices de - aire-combustible.

Los valores medios del poder calorífico (inferior) de gasolina varían cerca de Qpci= 10200 a 10500 kcal/kg = 42705 a 43961 kJ/kg= 40479Btu/kg y los del aceite combustible diesel varían entre 8500 a 10500 de Qpci en kcal/kg= 35588 a 43961 kJ/kg= 33732 a 41670 Btu/kg.

9.2. ACEITES COMBUSTIBLES DIESEL.

Los aceites combustibles son comunmente usados en los motores EC (Diesel) y los requisitos para ser buen combustible diesel son :

1. características de golpeteo; generalmente se aplica también el número cetáno mayor para disminuir la posibilidad de golpeteo.
2. características de arranque; se exige gran volatilidad y número cetano alto del combustible.
3. humo y olor; el combustible no debe producir ni humo ni olor, pues se requiere buena volatilidad para tener combustión completa.
4. corrosión y desgaste; este requisito parece referirse directamente al azufre, ceniza y residuos del combustible.
5. fácil manejo; el combustible debe ser un líquido que fluya facilmente (punto de fluidez y la viscosidad adecuados) bajo todas las condiciones que se presenten.

El número cetáno (NC) es exactamente graduado por características de autoencendido. Como las demoras del encendido (cap.10.3) son el factor primario para controlar el autoencendido inicial, el golpeteo en motores Diesel debe referirse directamente a la demora del encendido del combustible.

El número cetáno NC de un aceite combustible desconocido se determina en motores especiales con un cilindro, que tiene tres depósitos y la posibilidad de variar la relación de compresión r_v. Ajustando la bomba de inyección para un suministro específico (con que se controla la relación aire-combustible AF) y comenzando la inyección a los 13 grados antes del PMS (punto muerto superior), se varía la relación de compresión r_v hasta encontrar la posición en la cual la combustión comience correctamente en el PMS. Esto significa que la demora del encendido es de 13 grados.

La relación r_v encontrada se refiere a un diagrama de NC-r_v determinando el número cetáno NC del combustible.

Para mayor precisión se seleccionan dos combustibles de referencia que no difieran en más de 8 unidades de NC; se varia la relación de compresión r_v para cada combustible de referencia (con NC conocido) hasta lograr la demora normal de 13 grados. El NC del combustible desconocido se determina mediante interpolación de las relaciones de compresión de los combustibles conocidos. El cetano (hexadecano) $C_{16}H_{34}$ tiene su sensibilidad al autoencendido muy grande y por eso tiene su NC=100, el metil-naftaleno $C_{11}H_{10}$ tiene su NC=0 (cero) y no muestra la sensibilidad al autoencendido. Por las diferencias en aceites combustibles del mercado se requieren aditivos para elevar el NC hasta valores convencionales (40 a 60 de NC).

Esto son : amil tionitrito, tetra butil tionitrito, etil tionitrito, amil nitrito, acetil peroxido, amil nitrato, n-butil nitrato y etil nitrato.

El más común es amil nitrato que se produce comercialmente a un costo que permite su empleo en los combustibles como aditivo. Los motores Diesel de alta (arriba de 1200 rpm) y media (500 a 1200 rpm) velocidad requieren de combustibles con NC=50 a 60. Para relacionar aproximadamente el número cetáno de la mayoria de los combustibles comerciales se ha también empleado en USA u otros paises el número índice Diesel que se define como :

$$DI = \frac{PA \times G_{API}}{100} \quad \text{donde}$$

PA [°F],- punto de anilina, la temperatura en [°F] a la cual el combustible y la anilina (sustancia química) son completamente mezclables.,

G_{API} [-],-la gravedad American Petroleum Institute (API) del combustible.

La gravedad API se define en función de la gravedad específica del combustible (el peso de la unidad de volumen del fluido a 15°C o 60°F) como :

$$G_{API} = \frac{141.5}{\gamma} - 131.5$$

La relación entre DI y NC se muestra en la fig.39.

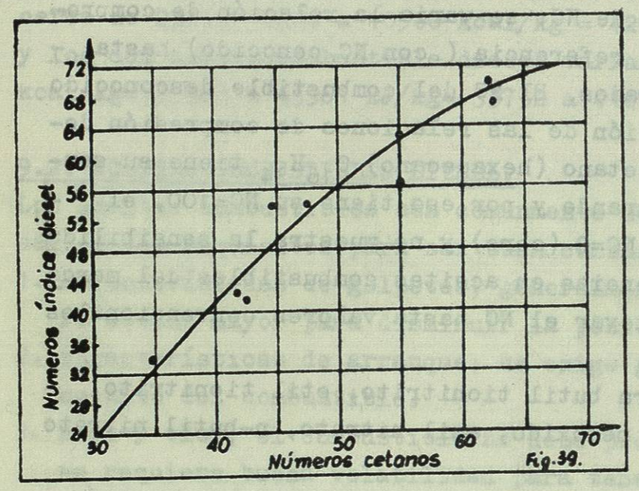

Fig.39.
Relación entre el número cetáno NC y el índice Diesel - DI de combustibles (calidad de encendido del combustible)

9.2.1. ALGUNAS ESPECIFICACIONES PARA ACEITE COMBUSTIBLE.

Fuera de las designaciones escritas en el capitulo anterior hay otras - especificaciones del combustible diesel que son : volatilidad, cantidad de azufre, ceniza y residuos, punto de fluidez y viscosidad.

La volatilidad del combustible diesel se determina por su grado de destilación (vease cap. 9.1. fig.36) haciendo las gráficas de las cantidades destiladas (porcentualmente) en función de las temperaturas, de la misma manera que se hace para las gasolinas.

Las cantidades de residuos, etc., se determinan dependiendo del tipo de residuo. La influencia del azufre fue escrita en el cap. 9.1. en las propiedades corrosivas de gasolina.

El mismo método se le aplica al combustible diesel. La formación del - trioxido de azufre SO_3 en combustión de aceite causa formación de ácido sulfurico H_2SO_4 muy corrosivo y materiales resinosos que endurecen quedando como barniz y carbón. Eso acelera el desgaste del motor por eso - se dice que un contenido de azufre superior a 1.0 % es perjudicial, y - cantidades de 0.5 % son economicamente permisibles (en gasolinas abajo de 0.1%). El contenido de carbón se determina en la prueba de Conradson (ASTM D 189-41) calentando por largo tiempo una muestra de combustible.

El porcentaje en peso de la sustancia que se deja, es el residuo de carbón.

Este aparece sobre todo cuando se quema el combustible con una cantidad- limitada de óxigeno e influye perjudicialmente a la combustión en los - cilindros del motor.

El contenido de ceniza es un índice abrasivo de los productos de la combustión que ocasionarán desgaste en el motor. En la prueba se calienta el aceite hasta que los vapores se incendian; el residuo que no se quema es- la ceniza, en por cientos, del peso de la muestra investigada. También - la presencia de agua en el combustible (sobre todo agua salada) es especialmente dañina y por eso se centrifuga el aceite combustible comercial.

El punto de fluidez es importante para motores que trabajan a temperaturas bajas. El aceite deberá tener ese punto a 6°-8°C (10°-15°F) abajo de la temperatura de trabajo. Se le determina enfriando una muestra de aceite en un recipiente y pasandolo de la posición vertical a la horizontal- de modo que no ocurra ningun movimiento perceptible del aceite durante - 5 segundos (prueba ASTM 97-39).

A esta temperatura la alimentación del motor por gravedad del combusti - ble no es posible.

La viscosidad del combustible (o de un fluido) es la medida de la resistencia que opone el fluido para fluir. En la práctica ese termino se refiere al tiempo necesario para que una cantidad del fluido escape a través de un orificio (prueba ASTM D 88-38) sometido a la fuerza de gravedad. El tubo y el orificio son normalizadas y la prueba lleva el nombre- del inventor del aparato. En USA se usa el viscosímetro Saybolt y una - viscosidad de 100 seg. a 38°C (100°F) dice que 60 ml de aceite a 38°C - (100°F) requieren 100 segundos para fluir por un tubo y un orificio del- aparato Saybolt. En Europa se aplica el mismo método usando varios viscosimetros, de Saybolt, de Höpler, de Engler etc.

La viscosidad del combustible ejerce una gran influencia sobre la formadel rocío durante la inyección por bomba (cap.10.3) a la cámara de combustión. Altas viscosidades producen gotas de gran tamaño y pobre mezcla con aire, las bajas acentúan su fuga por las paredes del émbolo evitando la- correcta dosificación del combustible (y sus cualidades lubricantes - son también bajas). La viscosidad VUS o VS (Viscosímetro Universal Saybolt) para la mayoría de los motores diesel de alta velocidad (arriba de 1200 rpm) oscila entre 35 a 70 seg. de 38°C (100°F).