

Capítulo 16

Procesos de combustión: modelos

Modelos teóricos de combustión

En el capítulo anterior se ha presentado una descripción eminentemente fenomenológica de los procesos de combustión. Se trata ahora de presentar algunos modelos sencillos que sirven para explicar y comprender mejor estos procesos, planteando las ecuaciones generales desde un principio, siquiera para tener una visión global del problema (hoy día ya se han resuelto algunos casos complejos con ayuda de ordenador).

Correspondiendo a la caracterización de las llamas que se hizo antes, los modelos de combustión pueden también clasificarse atendiendo a diferentes aspectos:

- Según la dependencia espaciotemporal: uniforme, estacionario, unidimensional (1D), bidimensional (2D), tridimensional (3D), transitorio.
- Según la condición de mezclado: premezclados (combustión homogénea y ondas de deflagración y detonación) y separados (llamas de difusión).
- Según la propagación: homogéneo (en reposo, bien agitado), onda de deflagración (subsónica) y onda de detonación (supersónica).
- Según el tipo de flujo: laminar y turbulento.
- Según la fase del combustible: gaseosa, condensada (pero con evaporación), y combustión heterogénea propiamente dicha (en fase sólida).
- Según la convección: sin convección, con convección natural, con convección forzada.
- Según los efectos de compresibilidad: incompresible, compresible.

Sin embargo, los aspectos que se van a considerar en más detalle a continuación se han clasificado de una manera más sencilla y globalizadora, atendiendo a las disciplinas básicas requeridas para su comprensión, de la manera siguiente:

- consecuencias de la Termodinámica del equilibrio:
 - composición de equilibrio
 - poder calorífico
 - temperatura de combustión adiabática
- consecuencias de la Termodinámica de la evolución:
 - combustión controlada por la cinética química:
 - combustor en reposo
 - combustor bien agitado
 - combustión controlada por difusión
 - llama bidimensional
 - llama axilsimétrica
 - llama esférica
 - combustión controlada por onda de deflagración o de detonación
 - llama de premezcla

Lo más difícil de modelizar es la cinética química, y por eso las simplificaciones suelen ser más drásticas. En orden creciente de complejidad, se pueden citar los siguientes modelos:

- Adición de calor a un gas inerte. Este es el modelo normalmente usado para el estudio de los ciclos termodinámicos correspondientes a los motores térmicos, pero también es útil para estudiar p.e. los campos de velocidades y temperatura en una llama de difusión si se supone una deposición superficial de calor en la zona apropiada.
- Reacción global irreversible monoetapa, que puede ser de primer orden ($F \rightarrow P$), de segundo orden ($F + O \rightarrow P$), o en general de orden arbitrario, correspondiendo a una reacción global $F + \nu_O O + \nu_N N \rightarrow \nu_P P$, donde F, O y N representan el combustible, el oxidante y una especie inerte, respectivamente, y P representa todos los productos (incluidos los inertes). El cambio de composición se analiza a partir de la ley de velocidades de Arrhenius (ver más adelante Cinética química): $Dc_F/Dt = -B_a c_F^a c_O^b c_N^c \exp(-T_a/T)$, siendo B_a , a , b , c y T_a constantes dadas, y una ley correspondiente de deposición térmica asociada a la de producción de especies, dada por $Dq/Dt = -(h_r/\rho) Dc_F/Dt$. Muchas veces se supone que la reacción no genera más cantidad de sustancias ($F + \nu O \rightarrow (1 + \nu)P$) y que además los efectos de dilatación térmica son también despreciables pese al gran salto de temperatura.
- Otros modelos más complicados se estudian con ayuda de hipótesis de estado estacionario para los radicales más reactivos, hipótesis de equilibrio parcial para las reacciones más rápidas, desarrollos asintóticos (entre los que cabe destacar los de energía de activación alta), truncamientos en el número de especies o en el número de reacciones simples a contemplar, etc., y normalmente con ayuda de ordenador. Nótese también que debido al aumento exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura, las reacciones químicas en las zonas frías pueden suponerse congeladas, y en las zonas muy calientes pueden suponerse en equilibrio (y en ellas, al ser las reacciones de combustión muy irreversibles, no podrá quedar a la vez combustible y oxidante).

Ecuaciones generales

Se desea conocer la evolución de los campos de concentraciones de especies, de velocidades, de temperatura y de presión en un cierto dominio fluido (finito o infinito), es decir, determinar:

$$y_i(\vec{x}, t), \vec{v}(\vec{x}, t), T(\vec{x}, t), p(\vec{x}, t) \quad (16.1)$$

donde, como es tradicional en la teoría de la combustión, se ha usado la fracción másica y_i para caracterizar la composición, aunque se puede pasar a fracciones molares x_i , o a densidades ρ_i , o a concentraciones volumétricas c_i , fácilmente a través de las relaciones:

$$\left. \begin{aligned} x_i &\equiv \frac{n_i}{\sum n_i} \\ y_i &\equiv \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} \\ \rho_i &\equiv \frac{m_i}{V_{mezcla}} = \frac{y_i \sum m_i}{V_{mezcla}} = y_i \rho \\ c_i &\equiv \frac{n_i}{V_{mezcla}} = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{x_i}{\sum x_i M_i} \rho \end{aligned} \right\} \quad (16.2)$$

Como ya se analizó en el Cap. 2, esta descripción como medio continuo está basada en que existe una escala de tamaños (partícula fluida) en los cuales se puede considerar que se alcanza el equilibrio termodinámico en tiempos inferiores a los de interés, y por tanto su estado queda unívocamente descrito (en ejes móviles) dados la energía U , el volumen V y las cantidades de sustancia n_i .

Aunque en el Cap. 2 se supuso que las n_i eran conservativas y en los sistemas reactantes no lo son, el observador siempre puede escoger un tiempo de muestreo mucho mayor que el tiempo característico de reacción química y considerar el sistema en equilibrio termodinámico total, como se hizo en el Cap. 9, o escoger un tiempo de muestreo mucho menor que el tiempo característico de reacción química y considerar el sistema en equilibrio termodinámico químicamente congelado, es decir, con los T , p y μ_i que corresponderían al estado de equilibrio con las n_i conservativas, pero que ahora irán evolucionando lentamente con el tiempo. Este punto de vista de equilibrio local parcial es el que se contempla en la dinámica de los sistemas reactantes.

Excepto la ecuación de la cinética química, todas las demás ecuaciones generales que se presentan a continuación han sido ya desarrolladas en capítulos precedentes, pero se ha preferido presentarlas aquí de nuevo.

Partiendo de las ecuaciones (5.1) a (5.3) aplicadas a cada componente (ver (11.20) y (11.21)), y con ayuda del Teorema del Transporte de Reynolds (5.5), se obtienen las ecuaciones de conservación para un volumen de control:

$$\int \frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} dV + \int \rho y_i (\vec{v}_i - \vec{v}_A) \cdot \vec{n} dA = \int w_i dV \quad (16.3)$$

$$\int \frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} dV + \int \rho \vec{v} (\vec{v} - \vec{v}_A) \cdot \vec{n} dA = - \int p \vec{n} dA + \int \vec{\tau}' \cdot \vec{n} dA + \int \rho \vec{g} dV \quad (16.4)$$

$$\int \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} dV + \int \rho e (\vec{v} - \vec{v}_A) \cdot \vec{n} dA = - \int \vec{q}' \cdot \vec{n} dA - \int p \vec{v} \cdot \vec{n} dA + \int \vec{v} \cdot \vec{\tau}' \cdot \vec{n} dA \quad (16.5)$$

donde w_i es la velocidad de producción másica de la especie i por unidad de volumen, y no se ha tenido en cuenta el posible acoplamiento radiativo ya que, aparte de ser extremadamente complicado, en los sistemas gaseosos que se van a analizar es despreciable para sistemas de tamaño usual. Ahora, tomando un volumen unitario inmóvil respecto a una referencia dada ($\vec{v}_A=0$) y aplicando el Teorema de Gauss-Ostrogradski (5.20), se pasa a una forma diferencial equivalente a las ecuaciones (5.22) a (5.24):

$$\frac{\partial(\rho y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v}_{di} y_i) = w_i \quad (16.6)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau}' + \rho \vec{g} \quad (16.7)$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} e) = -\nabla \cdot \vec{q}' - \nabla \cdot (p \vec{v}) + \nabla \cdot (\vec{\tau}' \cdot \vec{v}) \quad (16.8)$$

(véase también (11.20) y nótese que $\rho_i = \rho y_i$, que $\vec{v}_i = \vec{v} + \vec{v}_{di}$, $\sum y_i = 1$, $\sum y_i \vec{v}_{di} = 0$ y $\sum w_i = 0$).

Las relaciones adicionales que ligán las variables intermedias introducidas serían:

- ecuaciones constitutivas del equilibrio: $\rho = \rho(y_i, T, p)$ y $h = h(y_i, T, p)$, donde los coeficientes que aparezcan (p.e. M_i, c_{p_i}, \dots) deben ser datos.
- ecuaciones constitutivas de la evolución (transporte, y transformación química): $\vec{v}_{di} = \vec{v}_{di}(y_i, T, p)$, $\vec{\tau}' = \vec{\tau}'(y_i, T, p)$, $\vec{q}' = \vec{q}'(y_i, T, p)$ y $w = w(y_i, T, p)$, donde los coeficientes que aparezcan (p.e. D_i, μ, k, \dots) deben ser datos.
- condiciones iniciales y de contorno para las variables independientes (16.1).

Rara vez se hace uso del conjunto de ecuaciones generales anteriores, incluso en la modelización numérica, ya que en los problemas de interés no aparecen a la vez todos los fenómenos en la misma proporción y es necesario economizar esfuerzos.

Aunque las ecuaciones anteriores serían también aplicables a flujos multifásicos y turbulentos, en estos casos resulta impracticable buscar una solución determinista del comportamiento detallado y se ha de recurrir a métodos estadísticos para analizar los promedios, estableciendo hipótesis adecuadas sobre las fluctuaciones.

La aproximación más utilizada (sobre todo cuando la difusión es dominante) es el llamado modelo de Shvab-Zel'dovich (1950), cuyas hipótesis son las siguientes:

1. Se supone régimen estacionario: $\partial/\partial t=0$.
2. Se supone que la presión es uniforme: $\nabla p = 0$. Esto sólo implica que se van a despreciar las fuerzas másicas (la flotabilidad) y las viscosas, y que los gradientes de velocidad no son muy grandes (p.e., al pasar el fluido a través de una onda de deflagración la velocidad se multiplica por 5 aproximadamente y la presión disminuye un 2%).
3. Se supone mezcla de gases ideales, y por tanto las ecuaciones constitutivas de la materia en el equilibrio son:

$$\rho = \frac{p}{R_u T} \sum_{i=1}^C x_i M_i = \frac{p}{R_u T \sum (y_i / M_i)} = \frac{p M}{T R_u} \quad \text{con } M \equiv \sum_{i=1}^C x_i M_i \quad (16.9)$$

$$\left. \begin{aligned} h &= \sum_{i=1}^C y_i h_i = \sum y_i h_{f_i}^{\oplus} + \sum y_i \int_{T^{\oplus}}^T c_{p_i} dT = h_r^{\oplus} + \int_{T^{\oplus}}^T c_p dT \\ &\quad \text{con } h_r^{\oplus} = \sum_{i=1}^C y_i h_{f_i}^{\oplus} \quad c_p \equiv \sum_{i=1}^C y_i c_{p_i} \end{aligned} \right\} \quad (16.10)$$

4. Se suponen despreciables los flujos cruzados de transporte, y que las difusividades másicas D_i de cada especie respecto al resto de la mezcla o a la especie dominante son todas iguales entre sí (es bastante aproximado, excepto para el hidrógeno) y a su vez iguales a la difusividad térmica de la mezcla a ; es decir: $D_i=a$, o lo que es lo mismo, $Le=1$ (12.37).

Entonces, las ecuaciones constitutivas de la materia en la evolución (ecuaciones de transporte) serán:

$$\rho \vec{v}_{di} y_i = -\rho D_i \nabla y_i \quad (\text{ley de Fick}) \quad \text{con } \vec{v}_{di} \equiv \vec{v}_i - \vec{v} \quad (16.11)$$

$$\vec{\tau}_{ij} = \mu (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) - \left(\frac{2}{3}\mu - \mu_v\right) \nabla \cdot \vec{v} \delta_{ij} \quad (\text{ley de Stokes}) \quad (16.12)$$

$$\vec{q} = -k \nabla T + \sum_{i=1}^C (\rho y_i \vec{v}_{di} h_i) \quad (\text{ley de Fourier generalizada}) \quad (16.13)$$

En esta última se puede poner h_i^{\oplus} en lugar de h_i , ya que el transporte asociado de energía térmica será mucho menor que el de energía química, si el sistema es muy reactivo.

5. Se considera una única reacción química, y fuertemente irreversible, es decir, cuya velocidad hacia adelante (consumo de reactivos) es muy superior a la velocidad hacia atrás (consumo de productos para regenerar los reactivos), y para la ecuación constitutiva de la evolución (cinética química) se toma:

$$w_i = M_i (v_i'' - v_i') \left. \begin{aligned} & \prod_{j=1}^{\text{reactivos}} \left(\frac{\rho y_j}{M_j} \right)^{v_j} B_a \exp \frac{-E_a}{R_u T} \quad (\text{ley de Arrhenius}) \\ & \text{con } \sum_{j=1}^{\text{reactivos}} v_j M_j \rightarrow \sum_{j=1}^{\text{productos}} v_j M_j \end{aligned} \right\} \quad (16.14)$$

Si esta simplificación resulta inapropiada en un problema (porque la velocidad hacia la izquierda sea importante o porque haya que considerar varias reacciones), se aplicaría la ecuación general:

$$\begin{aligned} w_i &= M_i \sum_{r=1}^R (v_{ir}'' - v_{ir}') \left[k_{fr} \prod_{j=1}^{\text{reactivos}} c_j^{v_{jr}'} - k_{br} \prod_{j=1}^{\text{productos}} c_j^{v_{jr}''} \right] = \\ &= M_i \sum_{r=1}^R (v_{ir}'' - v_{ir}') k_{fr} \prod_{j=1}^{\text{reactivos}} c_j^{v_{jr}'} \left[1 - \frac{1}{K_r^c} \prod_{j=1}^C c_j^{(v_j'' - v_j')} \right] \\ & \text{con las R ecuaciones } \sum_{j=1}^{\text{reactivos}} v_{jr} M_j \rightarrow \sum_{j=1}^{\text{productos}} v_{jr} M_j \end{aligned} \quad (16.15)$$

siendo k_{fr} y k_{br} las constantes de velocidad hacia adelante ($f=forward$) y hacia atrás ($b=backward$), cuya expresión desarrollada en términos de la temperatura es como en (16.14), y $K_r^c = k_{fr}/k_{br}$ es la constante de equilibrio químico de la reacción r expresada en concentraciones, como se deduce de (9.21). Para las reacciones elementales es $C \approx 3$ (ver más adelante Cinética química), pero en total C es del orden de decenas y R puede llegar a la centena.

Con las simplificaciones anteriores las ecuaciones de balance de especies (16.6) se reducen a:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i - \rho D_i \nabla y_i) = w_i \quad (16.16)$$

La ecuación de la energía, pasando a entalpías con $h_i = e + p/\rho$ y haciendo uso de la hipótesis de régimen estacionario, de la de presión uniforme (implica $h_t = h$) y de la de gases ideales, se reduce a $\nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = -\nabla \cdot \vec{q}$, que combinada con (16.13), (16.11) y (16.10) toma la forma:

$$\nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \int_{T^\oplus}^T c_p dT - \rho D_i \nabla \int_{T^\oplus}^T c_p dT \right) = - \sum_{i=1}^C h_{f_i}^\oplus w_i \quad (16.17)$$

Si ahora se hace el cambio de variables:

$$w \equiv \frac{w_i}{M_i (v_i'' - v_i')} \quad \eta_i \equiv \frac{y_i}{M_i (v_i'' - v_i')} \quad \eta_T \equiv \frac{- \int_{T^\oplus}^T c_p dT}{\sum_{i=1}^C M_i (v_i'' - v_i') h_{f_i}^\oplus} \quad (16.18)$$

es fácil comprobar que tanto los balances de especies como el balance de energía se reducen a la misma ecuación diferencial:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \eta - \rho D_i \nabla \eta) = w \quad \forall \eta \in [\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_C, \eta_T] \quad (16.19)$$

y restando dos a dos entre las $C+1$ ecuaciones (16.19) se puede generar un sistema matemáticamente equivalente en el que sólo una de ellas retuviese el término independiente, que es el único no lineal.

Nótese que los dos términos del primer miembro de (16.19) representan la convección y la difusión, y el segundo miembro la generación (el término de acumulación local no aparece por haber supuesto régimen estacionario).

A veces es importante la utilización de las ecuaciones de conservación no para un elemento de volumen sino para el salto a través de una discontinuidad (llama, superficie líquido-gas con evaporación, etc.), las cuales se obtienen sin dificultad a partir de las anteriores. Por otra parte, algunos problemas son tan sencillos que ni siquiera es necesario recurrir a los balances en forma diferencial y se usan ecuaciones de conservación globales (algebraicas).

A continuación, y antes de entrar en el estudio de la evolución, se van a considerar las conclusiones que la Termodinámica del equilibrio impone a todo proceso de combustión.

Termodinámica de la combustión

Se tratan aquí los condicionantes que la Termodinámica del equilibrio impone a los procesos de combustión, siendo todos ellos consecuencia directa del estudio general sobre sistemas reactantes, realizado en el Cap. 9.

La Termodinámica del equilibrio no es capaz de predecir si un sistema abandonado en unas condiciones iniciales (y con ciertas condiciones de contorno) reaccionará o no, ni qué productos se formarían si reaccionase, ni a qué velocidad. Lo que sí define es si una reacción dada es posible o imposible (en esas condiciones), y si por otras razones se sabe qué productos van a aparecer, la Termodinámica del equilibrio define la composición que se alcanzaría en el estado de equilibrio, y el balance energético, esto es, la energía intercambiada con el exterior (normalmente en forma de calor) en función de los estados inicial y final, o la temperatura final si se prescribe el valor del intercambio energético.

Composición de equilibrio

El estado de equilibrio de un sistema reactante queda descrito por un conjunto de valores T, p, n_i , siendo n_i la cantidad de componente i ($i=1,2,\dots,C$) de masa molar M_i y C el número de posibles componentes considerados en el modelo (se elige empíricamente). La Termodinámica no enseña qué productos aparecen; p.e., al reaccionar CH_4 y O_2 podría formarse CO_2 , o CH_3OH , o $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, etc., y aunque parece obvio que a alta temperatura las moléculas habrán de ser muy sencillas, el hollín existe a altas temperaturas y no lo es. La Termodinámica enseña la dirección química en la que puede avanzar la reacción (viabilidad),

la composición en el equilibrio, la sensibilidad respecto a perturbaciones fisicoquímicas (estabilidad), la temperatura que se alcanzaría en la combustión adiabática o la energía a evacuar en la combustión isoterma, etc.

El hecho de que la viabilidad de una reacción sea positiva, $A > 0$ (siendo $A \equiv -\sum v_i \mu_i$ la afinidad química), no significa que vaya a ocurrir en realidad; p.e. para la reacción $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ a $T^\ominus = 298 \text{ K}$ y $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ es $A^\ominus = 0,82 \text{ MJ/mol}_{\text{CH}_4}$, pero también $A^\ominus = 0,11 \text{ MJ/mol}_{\text{CH}_4}$ para $\text{CH}_4 + (1/2)\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$.

Sistema reactante significa que n_i puede variar por composición y descomposición de otras entidades más elementales (los átomos de las moléculas). Se supone conocida la composición de cada molécula en función de los átomos a partir de sus reacciones de formación:

$$M_i = \sum_j v_{ij} M_j \quad j = 1, 2, \dots, E \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (16.20)$$

siendo E el número de entidades o elementos conservativos y C el número de componentes reactantes. También se suponen conocidas las reacciones globales entre los componentes:

$$\sum_{i=1}^{\text{reactivos}} v_{i,r} M_i = \sum_{i=1}^{\text{productos}} v_{i,r} M_i \quad \text{o bien} \quad 0 = \sum_{i=1}^C v_{i,r} M_i \quad r = 1, 2, \dots, R \quad \text{y} \quad R = C - E \quad (16.21)$$

siendo R el número de reacciones independientes (a la relación $R = C - E$ se le llama regla de Volterra). Por ejemplo, si basta con considerar los átomos de C y O como únicas entidades elementales conservativas, y sólo hay moléculas de C, O₂, CO y CO₂ el número de reacciones independientes es $R = C - E = 4 - 2 = 2$, que pueden elegirse de entre $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, $\text{C} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}$ y $\text{CO} + (1/2)\text{O}_2 = \text{CO}_2$.

Una consecuencia de la regla de Volterra de gran importancia para la cinética química, es que en un sistema reactante sólo existen R velocidades de reacción independientes (que se modelizarán p.e. con la ley de Arrhenius), y por tanto, sólo R de los w_i en (16.6) son independientes: p.e. para el sistema $[\text{C}, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2]$, si se toman como independientes w_{CO} y w_{CO_2} , se tendrá que $w_{\text{C}} = 2w_{\text{CO}} - w_{\text{CO}_2}$ y $w_{\text{O}_2} = -2w_{\text{CO}} + 2w_{\text{CO}_2}$. En general, las relaciones entre las velocidades de producción de los demás compuestos a partir de las consideradas como independientes serán:

$$w_i = \sum_{r=1}^R v_{i,r} w_r \quad i = 1, 2, \dots, E \quad (16.22)$$

llamadas relaciones de Shvab-Zel'dovich, y donde los $v_{i,r}$ son los coeficientes estequiométricos de las relaciones de composición de los demás productos $i = E + 1 \dots C$ a partir de los productos base $r = 1 \dots R$ ($M_i = \sum v_{i,r} M_r$).

La Termodinámica enseña que la composición de equilibrio n_i ($n_i = n_{i_0} + v_i \xi$) de un sistema de C componentes, integrado por n_e cantidades de elementos conservativos (n_e es conocido a partir de la composición inicial, n_{i_0}), en presencia de un baño a T y p dados, viene determinada por las $C = E + R$ ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} n_e &= \sum_{i=1}^C v_{ei} n_i & e = 1, 2, \dots, E & \quad (E \text{ ecuaciones conservativas}) \\ \left. \frac{\partial G(T, p, n_i)}{\partial \xi_r} \right|_{T, p, \xi_r} &= 0 & r = 1, 2, \dots, R & \quad (R \text{ ecuaciones de equilibrio}) \end{aligned} \right\} \quad (16.23)$$

siendo $G(T, p, n_i)$ el potencial de Gibbs.

Las ligaduras de equilibrio se pueden poner de otra forma, en función de la afinidad A y la constante de equilibrio, a partir de la expresión general:

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i = -SdT + Vdp - \sum_{r=1}^R A_r d\xi_r \\ \text{con } A_r &\equiv -\sum_{i=1}^C v_{i,r} \mu_i \quad \text{y} \quad 0 = \sum_{i=1}^C v_{i,r} M_i \end{aligned} \right\} \quad (16.24)$$

de donde se deduce que las condiciones de equilibrio serán $A_r=0$. Introduciendo la constante de equilibrio $K(T, p^\ominus)$ como se hizo en (9.20):

$$A_r(T, p, x_i) = -\sum_{i=1}^C v_{i,r} \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) - \sum_{i=1}^C v_{i,r} RT \ln \frac{\gamma_i x_i p}{p^\ominus} = RT \ln \frac{K_r(T, p^\ominus)}{\prod_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_i x_i p}{p^\ominus} \right)^{v_{i,r}}} \quad (16.25)$$

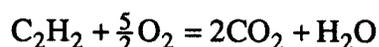
es decir, con $A^\ominus(T, p^\ominus) = -\sum v_i \mu_i^\ominus(T, p^\ominus) \equiv RT \ln K(T, p^\ominus)$, se concluye que las R condiciones de equilibrio de (16.23) se pueden poner como:

$$\begin{aligned} \ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_i x_i p}{p^\ominus} \right)^{v_{i,r}} &= \ln K_r(T, p^\ominus) = \frac{-\sum_{i=1}^C v_{i,r} g_i^\ominus(T, p^\ominus)}{RT} = \\ &= \frac{-\sum_{i=1}^C v_{i,r} g_i^\ominus(T^\ominus, p^\ominus)}{RT^\ominus} + \frac{\sum_{i=1}^C v_{i,r} h_i^\ominus(T^\ominus, p^\ominus)}{RT^\ominus} \left(1 - \frac{T^\ominus}{T} \right) \end{aligned} \quad (16.26)$$

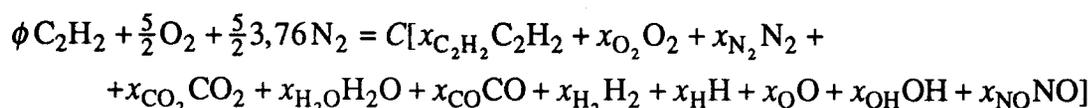
conforme se desarrolló en (9.24) y (9.25). Normalmente se utiliza el modelo de gas ideal y por tanto los coeficientes de actividad serán la unidad, $\gamma_i=1$. La variable adimensional $K_r(T, p^\ominus)$ se tabula para $p^\ominus=100$ kPa o se ajusta linealmente de la forma $\ln K=A+B/T$, como se ha hecho en (16.26). Nótese que al igual que la función de Gibbs de un sistema con una reacción puede obtenerse a partir de las de formación de cada compuesto por $G_r=\sum v_i G_{fi}$, las constantes de equilibrio están relacionadas a través de $K_r=\prod K_{fi}^{v_i}$, siendo v_i los coeficientes estequiométricos de las reacciones de formación.

Como ejemplo, supóngase que se desea calcular la composición de equilibrio en la combustión isobárica y adiabática de acetileno en aire a 100 kPa. Para ello basta conocer la composición inicial, medida p.e. por la riqueza ϕ (supongamos que hay un 10% en volumen

de C_2H_2 en aire y por tanto $\phi=1,32$), y las constantes de equilibrio, que si se aproximan como $\ln K=A+B/T$ quedan especificadas a partir de las funciones de Gibbs de formación y entalpías de formación de los compuestos que intervengan. Si se supone que sólo intervienen los componentes del conjunto $[C_2H_2, O_2, N_2, CO_2, H_2O, CO, H_2, H, O, OH, NO]$, se tienen $C=11$ compuestos y $E=4$ entidades conservativas $[C, H, O, N]$. La riqueza se define respecto a la estequiometría global:



de tal manera que la ecuación de la mezcla reactiva se puede poner como:



siendo C la cantidad de gases presentes en los productos de la combustión de ϕ moles de combustible. El problema queda planteado en función de 13 incógnitas (11 x_i , C y la temperatura de combustión adiabática T_{ad}) y las 13 ecuaciones siguientes:

– normalización:

$$\sum_{i=1}^{C=11} x_i = 1$$

– conservación de átomos:

$$\text{para C} \quad 2\phi = C[2x_{C_2H_2} + x_{CO_2} + x_{CO}]$$

$$\text{para H} \quad 2\phi = C[2x_{C_2H_2} + 2x_{H_2O} + 2x_{H_2} + x_H + x_{OH}]$$

$$\text{para O} \quad 2 \cdot \frac{5}{2} = C[2x_{O_2} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{CO} + x_O + x_{NO}]$$

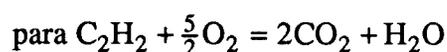
$$\text{para N} \quad 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot 3,76 = C[2x_{N_2} + x_{NO}]$$

– balance energético (volumen de control en régimen estacionario con una entrada y una salida):

$$\dot{W} + \dot{Q} = \sum_{\text{productos}} \dot{n}_i h_i(T_{ad}, p) - \sum_{\text{reactivos}} \dot{n}_i h_i(T_{entrada}, p)$$

siendo datos \dot{W} (el trabajo aportado p.e. por un agitador externo) y \dot{Q} (el calor aportado si el proceso no es adiabático), y h_i las entalpías de los compuestos químicos separados.

– equilibrio químico; $C-E=7$ ecuaciones de acoplamiento químico, del tipo (9.20), p.e.:



$$\ln \frac{x_{CO_2}^2 x_{H_2O}}{x_{C_2H_2} x_{O_2}^{5/2}} = - \frac{2g_{CO_2}^\oplus + g_{H_2O}^\oplus - g_{C_2H_2}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_{CO_2}^\oplus + h_{H_2O}^\oplus - h_{C_2H_2}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T} \right)$$

para $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

$$\ln \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2} x_{O_2}^{1/2}} = -\frac{g_{H_2O}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_{H_2O}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

para $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$

$$\ln \frac{x_{CO_2}}{x_{CO} x_{O_2}^{1/2}} = -\frac{g_{CO_2}^\oplus - g_{CO}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{h_{CO_2}^\oplus - h_{CO}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

para $N_2 + O_2 = 2NO$

$$\ln \frac{2x_{NO}}{x_{N_2} x_{O_2}} = -\frac{2g_{NO}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_{NO}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

para $H_2 + O_2 = 2HO$

$$\ln \frac{2x_{HO}}{x_{H_2} x_{O_2}} = -\frac{2g_{HO}^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_{HO}^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

para $H_2 = 2H$

$$\ln \frac{2x_H}{x_{H_2}} = -\frac{2g_H^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_H^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

para $O_2 = 2O$

$$\ln \frac{2x_O}{x_{O_2}} = -\frac{2g_O^\oplus}{RT^\oplus} + \frac{2h_O^\oplus}{RT^\oplus} \left(1 - \frac{T^\oplus}{T}\right)$$

o cualquier combinación de ellas. Los valores de g^\oplus y h^\oplus que aparecen en estas ecuaciones de equilibrio son fácilmente accesibles en la bibliografía; sólo cabe señalar que los valores para el agua han de ser los del estado hipotético de vapor a $p^\oplus=100$ kPa y $T^\oplus=298$ K, es decir $h^\oplus(\text{vapor})=-242$ kJ/mol y $g^\oplus(\text{vapor})=-229$ kJ/mol. La solución de estas 13 ecuaciones con 13 incógnitas en función de ϕ se representa en la Fig. 16.1.

Poder calorífico de un combustible

Se denomina poder calorífico estándar de un combustible (en su combustión con el oxígeno del aire), al calor que sería necesario evacuar, por unidad de cantidad de sustancia (o de masa, o de volumen) de combustible, en un reactor isobárico e isoterma en condiciones estándar ($p^\oplus=100$ kPa y $T^\oplus=298$ K), entrando los reactivos separados y saliendo los productos separados y en las mismas condiciones estándar. Este poder calorífico así definido, cambiado de signo, coincide prácticamente con la entalpía estándar de reacción h_r^\oplus definida en el Cap. 9, aunque allí se requirió que la reacción se produjese en estado de equilibrio (para reacciones de combustión las energías que entran en juego son tan grandes que esas precisiones carecen de interés práctico). Por tanto:

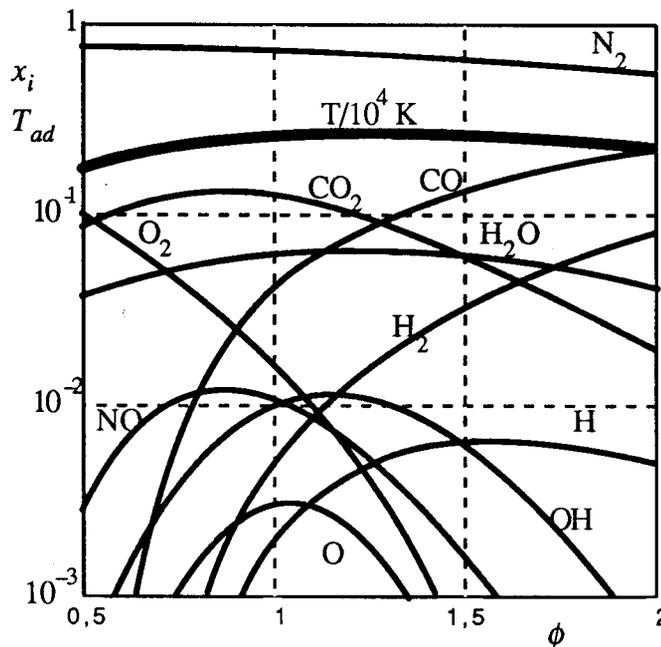
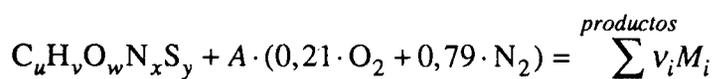


Fig. 16.1. Composición de equilibrio x_i de las 11 especies consideradas, y temperatura adiabática T_{ad} , en la combustión de acetileno y aire a 100 kPa, en función de la riqueza ϕ . Para el rango de riquezas representado la fracción de acetileno en los productos es despreciable.

$$PCS = -h_r^\oplus = -\frac{\sum_{\text{productos}} \dot{n}_i h_i^\oplus - \sum_{\text{reactivos}} \dot{n}_i h_i^\oplus}{\dot{n}_{\text{combustible}}} = -\sum_{i=1}^C v_i h_i^\oplus = -\sum_{i=1}^C v_i h_{f_i}^\oplus \quad (16.27)$$

siendo $h_i^\oplus = h_{f_i}^\oplus$ la entalpía estándar de formación de los compuestos tomando como nulas las de los elementos y $v_i \equiv \dot{n}_i / \dot{n}_{\text{combustible}}$ los coeficientes que aparecen en la ecuación molar de la mezcla reactiva para la unidad de sustancia de combustible:



que se llaman simplemente coeficientes de mezcla, y que son proporcionales a las fracciones molares x_i ya que $x_i = v_i / \sum v_i$.

Por ejemplo, el PCS del gas natural, supuesto metano puro, y sabiendo que la reacción es $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, será (valores tomados de la Tabla A3.8): $PCS = -[(1) \cdot (-394) + (2) \cdot (-286) - (1) \cdot (-75) - (2) \cdot (0)] = 891 \text{ kJ/mol}_{\text{metano}} = 55,7 \text{ MJ/kg}_{\text{metano}}$.

La contribución a la entalpía de reacción de la entalpía de formación de la molécula del combustible suele ser pequeña (un 8% en el ejemplo anterior), por lo que cuando no se conoce con precisión la estructura molecular del combustible (carbones, fuelóleos y otros destilados del petróleo) se desprecia su efecto. Similarmente, si se ha determinado la composición de un fuelóleo como 86% de C y 12% de H en peso, su poder calorífico se estima como el 86% del del carbono más el 12% del del hidrógeno, es decir, $0,86 \cdot 33 + 0,12 \cdot 143 = 46 \text{ MJ/kg}$. Por otra parte, el aire necesario para la combustión estequiométrica sí que es independiente de la estructura molecular, y así para este ejemplo se

requeriría $0,86 \cdot (32/12) + 0,12 \cdot (32/4) = 3,25$ kg de O_2 por kilo de fuelóleo, y por tanto $3,25 \cdot (1+3,3) = 14$ $kg_{aire}/kg_{fuel\acute{o}leo}$, para combustión estequiométrica.

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 (de toda, no sólo de la que estaría en fase líquida en equilibrio con los gases de escape en condiciones estándar), y la relación entre ellos es: $PCS \equiv -h_r^\oplus$ y $PCI \equiv PCS - v_{agua} h_{iv}^\oplus$, con $h_{iv}^\oplus = 44$ kJ/mol = 2,44 MJ/kg. En realidad el *PCI* no es más que una variable auxiliar de gran utilidad para reducir cálculos, ya que normalmente interesa saber el poder calorífico en situaciones reales en las cuales la temperatura es superior a la del punto de rocío y por tanto toda el agua está en forma de vapor.

Temperatura de combustión adiabática

Se llama temperatura de combustión adiabática, T_{ad} , a la que alcanzarían los productos de la combustión en un sistema aislado térmicamente y mantenido a presión constante, inicialmente a T^\oplus y p^\oplus . Nótese que aunque no fuese éste el estado inicial, al ser el salto de temperatura grande, la contribución de la energía sensible de los reactivos sería normalmente despreciable. La temperatura alcanzada sería mayor si se mantuviera el volumen constante.

El valor de T_{ad} se obtiene del balance energético para un volumen de control en régimen estacionario con una entrada y una salida (5.40) con $\dot{Q} = \dot{W} = 0$ y energías cinéticas y potenciales despreciables, esto es:

$$\begin{aligned} \sum_{reactivos} \dot{n}_i h_i(T_{entrada}, p) &= \sum_{productos} \dot{n}_i h_i(T_{ad}, p) \quad \rightarrow \\ \sum_{reactivos} \dot{n}_i h_i(T^\oplus, p^\oplus) &+ \left[\sum_{reactivos} \dot{n}_i h_i(T_{entrada}, p) - \sum_{reactivos} \dot{n}_i h_i(T^\oplus, p^\oplus) \right] = \\ &= \sum_{productos} \dot{n}_i h_i(T^\oplus, p^\oplus) + \left[\sum_{productos} \dot{n}_i h_i(T_{ad}, p) - \sum_{productos} \dot{n}_i h_i(T^\oplus, p^\oplus) \right] \end{aligned} \quad (16.28)$$

donde $h_i(T^\oplus, p^\oplus) = h_{i_f}^\oplus$ es la entalpía estándar de formación del compuesto i , y se han considerado separadas las sustancias tanto a la entrada como a la salida. Para el cómputo de los términos de variación de entalpía de cada sustancia entre los dos estados termomecánicos puestos explícitos en (16.28) puede usarse el modelo de sustancia caloríficamente perfecta, aunque al ser el intervalo de temperaturas muy grande conviene tomar la variación de c_p con T . Normalmente la entalpía termomecánica aportada por los reactivos es despreciable (salvo que se use aire muy caliente), y para la entalpía termomecánica de los productos se suponen gases ideales, pero es importante destacar que como el agua está condensada en el estado (T^\oplus, p^\oplus) , para que ello sea válido, es necesario tomar como referencia el estado hipotético de vapor de agua a $T^\oplus = 298$ K y $p^\oplus = 100$ kPa.

Para obtener T_{ad} de (16.28), y despreciando la entalpía termomecánica de los reactivos, pueden seguirse varios caminos:

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} v_i [h_i(T_{ad}, p^\oplus) - h_i(T^\oplus, p^\oplus)] \quad (16.29)$$

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} v_i \int_{T^\oplus}^{T_{ad}} c_{p_i} dT \quad (16.30)$$

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} v_i c_{p_i} (T_{ad} - T^\oplus) \Rightarrow T_{ad} = T^\oplus + \frac{PCI}{\sum_{i=1}^{\text{productos}} v_i c_{p_i}} \quad (16.31)$$

$$PCI = c_p (T_{ad} - T^\oplus) \sum_{i=1}^{\text{productos}} v_i \Rightarrow T_{ad} = T^\oplus + \frac{PCI}{c_p \sum v_i} \quad (16.32)$$

siendo $PCI = - \sum_{\text{reactivos+productos}} v_i h_i^\oplus$ el poder calorífico de la reacción real (y no el del combustible en su combustión completa con el aire) y $v_i \equiv \dot{n}_i / \dot{n}_{\text{combustible}}$ los coeficientes de mezcla.

Se usa (16.29) cuando se disponen de tablas o gráficos de $h_i - h_i^\oplus$, y el problema se resuelve por aproximaciones sucesivas. Se usa (16.30) cuando en lugar de disponer de las entalpías se dispone de las capacidades térmicas (como se ve, en este caso hay que hacer una integración en cada iteración). Se usa (16.31) cuando se quiere aproximar con unos valores medios de c_p para cada gas en todo el intervalo de temperaturas, que, aunque desconocido, no variará demasiado de un problema a otro en términos relativos (p.e. pueden tomarse como valores medios $c_p(\text{CO}_2)=54$ J/mol, $c_p(\text{H}_2\text{O})=47$ J/mol, $c_p(\text{diatómicos})=34$ J/mol, $c_p(\text{monoatómicos})=21$ J/mol). Se usa (16.32) cuando se quiere aproximar la capacidad térmica de los gases de escape por un c_p medio de la mezcla en todo el intervalo de temperaturas (p.e. $c_p=34$ J/mol, ya que en la práctica el nitrógeno es el componente mayoritario). En estos dos últimos casos la temperatura de combustión adiabática es despejable explícitamente.

Aunque el balance energético (16.28) puede interpretarse como que con el poder calorífico de la reacción se calientan los gases de escape desde la temperatura estándar hasta la temperatura adiabática, eso no tiene por qué corresponder a la realidad, donde la composición de equilibrio de los gases de escape iría variando con la temperatura de acuerdo con la constante de equilibrio (que liga la composición y la temperatura); pero como la entalpía es función de estado, sí que se puede calcular por ese camino hipotético.

En cualquier caso, el problema se suele resolver por aproximaciones. Se empieza suponiendo que no hay disociación (combustión completa) y se calcula la temperatura que se alcanzaría. Luego, si ésta resulta superior a unos 2200 K, se añaden las reacciones de disociación correspondientes y se calcula la nueva composición de equilibrio a la temperatura anterior y con ella un nuevo valor de la temperatura adiabática, y así sucesivamente.

En la Fig. 16.2 se esquematiza el resultado del cálculo de la temperatura adiabática de combustión del metano en función de la riqueza de la mezcla; la curva a correspondería a la reacción ideal sin disociación) con oxígeno puro, la curva b incluiría el efecto de un gas inerte (el nitrógeno del aire), y la curva c añadiría el efecto de la disociación (aparición de CO y H₂).

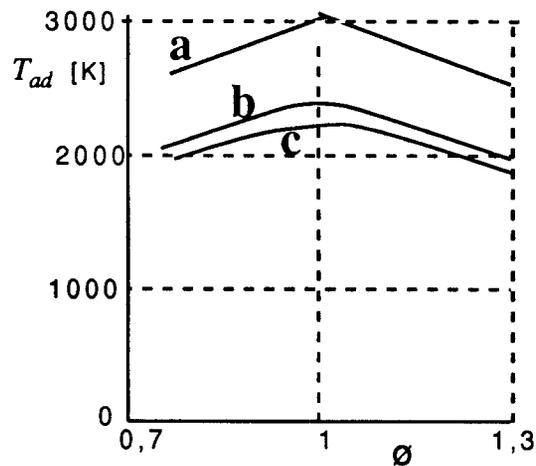


Fig. 16.2. Temperatura adiabática de combustión del metano en función de la riqueza de la mezcla; a, reacción ideal (sin disociación) con oxígeno puro; b, efecto de un gas inerte (el nitrógeno del aire); c, efecto de la disociación (aparición de CO y H₂).

Nótese que la temperatura máxima se obtiene en la práctica con mezclas un poco más ricas que la estequiométrica; también hay que tener en cuenta que un poder calorífico más alto (mayor h_r) no implica una T_{ad} mayor, pues el efecto de la disociación puede ser dominante.

Aunque pueda parecer paradójico, todavía hoy presenta más incertidumbre la medida directa de la temperatura de combustión adiabática que su cálculo teórico por el procedimiento anteriormente expuesto. La explicación es la siguiente. Como se puede ver en el Cap. 21, la termometría por encima del punto de la plata (1235 K) se define por la ley de radiación del cuerpo negro de Planck, y se mide con aparatos que detectan la radiación propia del objeto. Se pueden construir patrones de cuerpo negro a alta temperatura haciendo agujeros (para que no reflejen) en sólidos de alto punto de fusión ($T_{f\text{platino}}=2042$ K, $T_{f\text{wolframio}}=3700$ K) y con ellos calibrar la medida de altas temperaturas de superficies sólidas, pero la medida de altas temperaturas en gases es todavía más compleja porque al ser un sistema enrarecido presenta mucha transmitancia y encima ésta depende fuertemente de la longitud de onda. Por ello, lo que se hace es seleccionar un ancho de banda donde la transmitancia de la llama sea menor, y un tamaño de la muestra suficientemente grande para que la transmitancia sea realmente pequeña, y considerar entonces que la emisión en esa banda (y la absorción) corresponde a la de cuerpo negro a la temperatura de la muestra.

Como en la radiación propia de las llamas no siempre se encuentran bandas apropiadas, un método muy utilizado es el de añadir algún otro elemento trazador, y el mejor es el sodio, cuyos vapores tienen una banda de absorción muy importante en el amarillo, cerca de $0,6 \mu\text{m}$ (en realidad son dos líneas, una a $0,5890 \mu\text{m}$ y otra a $0,5896 \mu\text{m}$). Se estima que la incertidumbre absoluta de este método (el mejor) de medida experimental de la temperatura de combustión adiabática, denominado de la línea D del sodio, es de ± 20 K a 2000 K.

Cinética química

El principal objetivo de la cinética química es determinar la velocidad de reacción $\dot{\xi}$ en un sistema de masa de control (para separar las variaciones de composición reactivas de las convectivas), la cual se define como (Cap. 9):

$$\left. \begin{aligned} \dot{\xi} &\equiv \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{V}{v_i} \frac{d[M_i]}{dt} = \frac{V}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{V}{v_i M_i} \frac{d\rho_i}{dt} = \frac{V}{v_i M_i} w_i \\ &\text{para una reacción } 0 = \sum_{i=1}^C v_i M_i \end{aligned} \right\} \quad (16.33)$$

siendo n_i la cantidad de sustancia i en la masa de control, $[M_i] \equiv c_i$ su concentración (mol/m^3), ρ_i su densidad (kg/m^3), w_i la velocidad de producción másica (16.3) y v_i los coeficientes estequiométricos relativos al proceso reactivo que se considera, el cual debe ser explícitamente especificado, como se ha hecho en (16.33).

Cuando se trataba de una reacción en equilibrio no tenía sentido distinguir entre reactivos y productos, pero para los estudios cinéticos lejos del equilibrio es muy importante distinguirlos, por lo que las reacciones cinéticas se escriben siempre así:



Por ejemplo, para $3\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ se tendrá $C = 2$ ($1 = \text{H}$, $2 = \text{H}_2$), $v_1' = 3$, $v_2' = 0$, $v_1'' = 1$, $v_2'' = 1$, $v_1 = v_1'' - v_1' = -2$, $v_2 = v_2'' - v_2' = 1$. A veces en lugar de la flecha simple (\rightarrow) se pone flecha doble (\rightleftharpoons), pero sólo por ahorrar escritura, pues lo que se quiere decir es que se van a considerar dos reacciones cinéticas, la que procede a derechas y su contraria, y no una reacción en equilibrio; de hecho, las velocidades de reacción serán muy distintas (sólo iguales en el estado de equilibrio) y habrá que distinguirlas adecuadamente (p.e. con subíndices 1 y 2, ó f y b , del inglés *forward* y *backward*, ó $+$ y $-$, ó $'$ y $''$, etc.)

La velocidad de reacción dependerá de la presión, la temperatura y la concentración de cada especie (sea reactiva, no reactiva o catalizadora). Pensando en términos cinéticos microscópicos, la velocidad de reacción será proporcional a la frecuencia de colisiones de los reactivos, la cual será proporcional a sus concentraciones, luego parece razonable que un primer modelo para la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración a presión y temperatura constantes sea:

$$\frac{\dot{\xi}}{V} = k(T, p) \prod_{i=1}^C c_i^{v_i'} \quad (16.35)$$

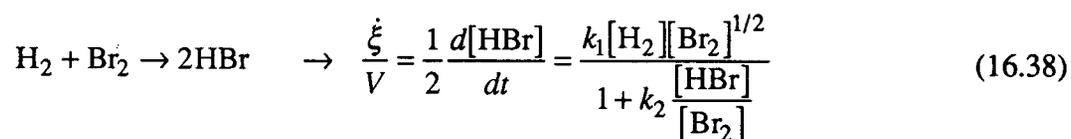
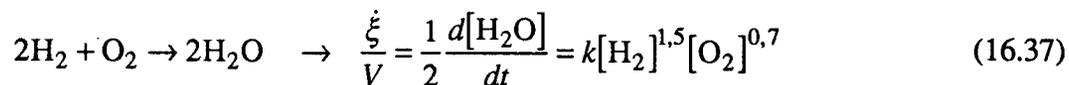
que se denomina ley de acción de masas, llamándose a k constante de velocidad de reacción.

La variación de la composición de una especie reactante se obtiene combinando (16.33-16.35) para dar, según se trate de una sola reacción o de varias:

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i \frac{\dot{\xi}}{V} = (v_i'' - v_i') k \prod_{j=1}^C c_j^{v_j'} \quad \text{o bien} \quad \frac{dc_i}{dt} = \sum_{r=1}^R (v''_{i,r} - v'_{i,r}) k_r \prod_{j=1}^C c_j^{v'_{j,r}} \quad (16.36)$$

Pero el modelo cinético basado exclusivamente en la probabilidad de choque de las moléculas estables que aparecen en (16.34) no será muy realista porque no distingue entre

choques elásticos e inelásticos, ni considera la aparición de radicales libres durante la evolución. Para comprobarlo basta resumir algunos resultados experimentales, a una presión y temperatura dadas, en función de la composición:



Varias conclusiones se pueden deducir de estos y otros resultados:

- La ley de acción de masas no es directamente aplicable a estas reacciones globales.
- Unas veces la velocidad sólo depende de las concentraciones de los reactivos, como en (16.37), pero otras depende también de la concentración de productos, como en (16.38).
- Aún hay otras veces que la velocidad de reacción queda mejor descrita en función de las concentraciones de otras especies transitorias que se detectan experimentalmente, aunque no figuren ni como reactivos ni como productos en la reacción global, como pudiera haber sido la concentración de moléculas OH en (16.37) o de hidrógeno atómico en (16.38).
- Si en lugar de considerar una reacción global como las anteriores, se considera un conjunto de reacciones elementales apropiadas, a veces es posible deducir las velocidades de reacción experimentales mediante aplicación directa de la ley de acción de masas a las reacciones elementales.

El último punto anterior viene a resolver el problema de la cinética química, pues bastará con encontrar el conjunto de reacciones elementales equivalentes a una dada, y aplicar la sencilla ley (16.35) para determinar su velocidad de reacción, aunque la búsqueda puede ser penosa porque no se sabe cómo hacerla, ni si es única, ni siquiera si existirá solución.

Mecanismo de una reacción

Se llama mecanismo de una reacción dada al conjunto de pasos o reacciones elementales que, aplicándole la ley de acción de masas, es capaz de predecir la velocidad de reacción real.

Según eso, una reacción elemental es aquella cuya velocidad de reacción queda bien descrita con la ley de acción de masas, lo cual dependerá del rango de presiones, temperatura y concentraciones existentes.

Se llama orden de una reacción cuya velocidad dependa de las concentraciones en la forma empírica $\dot{\xi} = k \prod c_i^{a_i}$, a la suma de los exponentes, $\sum a_i$. Para reacciones elementales el

orden coincide con la molecularidad o número de partículas que chocan. Así, una misma reacción, p.e. $A \rightarrow B + C$ puede ser de primer o de segundo orden, como luego se verá, pero si es una reacción elemental, entonces es de primer orden.

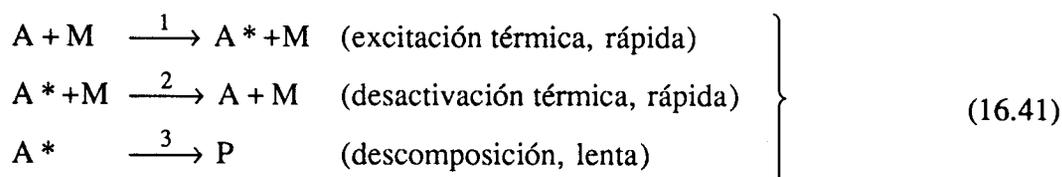
Las reacciones de primer orden sirven para modelizar procesos de descomposición del tipo $A \rightarrow P$ en la que una molécula A da lugar a uno o varios productos P. aunque también sirve para reacciones bimoleculares $A+B \rightarrow P$ si las concentraciones son muy diferentes ($c_B \gg c_A$). Se tiene entonces que:

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A c_B = -k'c_A \rightarrow c_A = c_{A_0} e^{-k't} \quad (16.39)$$

y la constante de reacción k' se mide experimentalmente a partir de:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A_0}}{c_A} \quad (16.40)$$

Pero las reacciones de primer orden no son posibles más que si A era una molécula previamente excitada por una reacción de segundo orden o superior, ya que si A es una molécula estable no se descompone naturalmente. Fue Lindemann¹ en 1922 quien primero propuso un mecanismo para explicar la ley de velocidades de descomposición de las reacciones unimoleculares:



siendo A^* un estado energéticamente excitado de la molécula A, que se llama complejo activado (de tiempo de vida $\sim 10^{-9}$ s), y M cualquier tipo de molécula, que normalmente será A (aunque puede ser P o una especie inerte). Aplicando (16.36) a (16.41) se obtiene:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_M + k_2 c_{A^*} c_M \quad (16.42)$$

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_1 c_A c_M - k_2 c_{A^*} c_M - k_3 c_{A^*} \quad (16.43)$$

y eliminando c_{A^*} a partir de (16.42) se llega a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden que no es elemental, así que, bien esa o bien el conjunto (16.42-43) habrá de resolverse numéricamente (lo que es muy sencillo pero poco ilustrativo). Pero si se hace la hipótesis de estado estacionario, es decir que al ser A^* muy activo no se acumula y, por tanto, se consume a la misma velocidad que se produce (lo cual, evidentemente no puede ser válido al principio ni al final de la reacción, pero sí durante la mayor parte del tiempo, entonces $dc_{A^*}/dt = 0$) y el sistema (16.42-43) se reduce a

1. Lindemann, F.A., Trans. Faraday Soc. 17, p. 598, 1922.

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_M + k_2 \frac{k_1 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3} c_M = \frac{k_1 k_3 c_A c_M}{k_2 c_M + k_3} = \begin{cases} \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A & \text{si } c_M \gg \frac{k_3}{k_2} \\ k_1 c_A c_M & \text{si } c_M \ll \frac{k_3}{k_2} \end{cases} \quad (16.44)$$

que enseña que la velocidad de una reacción monomolecular $A \rightarrow P$, ($\dot{\xi} / V = -dc_A/dt = k\Pi c_i$), puede ser de 1º ó 2º grado; suelen ser de 1º grado al principio o si la presión es alta, y de 2º grado al final o si la presión es baja.

Las reacciones de segundo orden sirven para modelizar procesos elementales de formación de complejo activado, $A+M \rightarrow A^*+M$, de isomerización, $A+M \rightarrow B+M$ y de descomposición, $A+M \rightarrow B+C+M$. Se comprende que los choques binarios implicados en las reacciones de 2º orden serán mucho más frecuentes que los ternarios, y estos que los cuaternarios, y por tanto las reacciones de 2º orden son las más corrientes. Estas también sirven para modelizar $A+B+C \rightarrow P$ cuando $c_C \gg c_A + c_B$, resultando entonces una ley de velocidades:

$$\frac{\dot{\xi}}{V} = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B c_C = k' c_A c_B \quad \longrightarrow \quad k' = \frac{1}{c_{A_0} c_{B_0}} \ln \frac{c_A / c_{A_0}}{c_B / c_{B_0}} \quad (16.45)$$

que sirve también para determinar k' a partir de medidas de concentración en función del tiempo.

Las reacciones de tercer orden son menos frecuentes, pero al tener más grados de libertad para disipar la energía sobrante de la reordenación de enlaces, son más productivas, es decir, es mayor la fracción de choques ternarios que da lugar a cambio químico que la de binarios, porque en éstos la mayoría de las veces no se podrá disipar esa energía y se volverán a romper los enlaces ya formados. Ejemplos típicos de reacciones ternarias son: $2H+M \rightarrow H_2+M$, $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$, etc.

En el estudio teórico de la velocidad de una reacción global en función de las velocidades de las reacciones elementales del modelo propuesto, conviene tener en cuenta las diferentes escalas de tiempo que normalmente aparecen. Por ejemplo, considérese el esquema lineal (reacciones sucesivas):



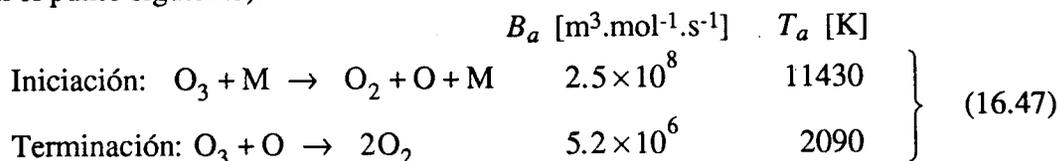
donde los números corresponden a las posibles reacciones a considerar (los impares hacia la derecha y los pares al revés). Si un paso es muy lento (p.e. $k_5 \ll k_1, k_3$) entonces se puede considerar equilibrio congelado y reducir el problema a $A=B=C$. En cambio, si un paso es muy rápido, p.e. $k_3 \gg k_1, k_5$, es decir, B es muy reactivo, entonces se puede considerar ese componente en estado estacionario, es decir, dc_B/dt será despreciable en $dc_B/dt = k_1 c_A - k_3 c_B$, excepto en el instante inicial, en que dominarán las condiciones realmente impuestas. Por otro lado, si un paso es muy rápido en los dos sentidos (p.e. $k_3, k_4 \gg k_1, k_2, k_5, k_6$) entonces se puede considerar que esa reacción está en equilibrio químico parcial y por tanto $k_3 c_B - k_4 c_C = 0$.

Reacciones en cadena

Como ya se ha visto, para explicar la dependencia de la velocidad de reacción con la composición hay que postular un conjunto de reacciones elementales. De ellas, unas serán de iniciación o generación de compuestos intermedios activos (los que aparecen en el mecanismo y no en la reacción global), que en general serán radicales libres (entidades atómico-moleculares con electrones no apareados y por tanto inestables a p y T ambientes, como el H, OH, CH₃) aunque otras veces serán iones (sobre todo a alto T o en disolución acuosa). Otras reacciones elementales serán de propagación de los compuestos intermedios (unos dan otros) y finalmente habrá reacciones elementales de terminación que consuman esos compuestos intermedios.

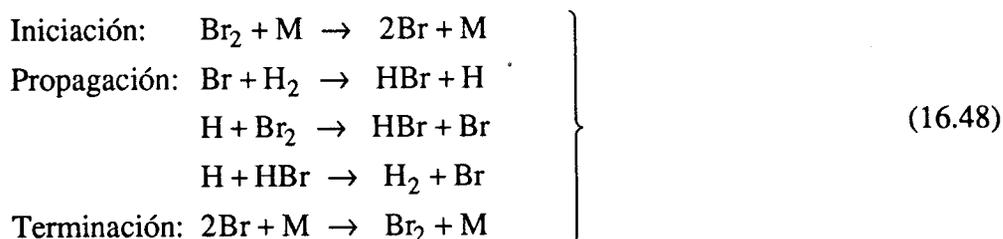
La propagación de la reacción puede ser por una secuencia o cadena lineal de pasos elementales, o por una secuencia o cadena ramificada donde la tasa de reproducción de radicales es superior a la tasa de consumo.

Algunos ejemplos de mecanismos propuestos pueden ser ilustrativos. El más sencillo es el de la descomposición del ozono en oxígeno, $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, que para concentraciones moderadas ($c_{\text{O}_3} \approx 0,25$) a presión y temperatura ambiente, puede resumirse así (los valores de B_a y T_a se explican en el punto siguiente):



aunque el modelo mejora añadiendo los pasos $2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$ e incluso los contrarios a (16.47).

El mecanismo de reacción más clásico (con llama y todo) es el de la combustión del hidrógeno con bromo, $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$, que es aplicable en un amplio rango de presiones, temperaturas y concentraciones:



el cual, aplicando la hipótesis de estado estacionario para los radicales (Br y H) proporciona exactamente la ley de velocidad de reacción experimental expuesta en (16.38).

Un mecanismo para la combustión del hidrógeno en oxígeno $\text{H}_2 + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, aunque con un rango de aplicación muy restringido (grandes volúmenes y bajas presiones), es:

	B_a	T_a		
Iniciación: $H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	10^{18}	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	19500 K	} (16.49)
Propagación: $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	10^{20}	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	3000 K	
Ramificación: $H + O_2 \rightarrow OH + O$	2.2×10^{20}	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	8300 K	
Ramificación: $O + H_2 \rightarrow OH + H$	1.1×10^{19}	$\frac{m^3}{mol \cdot s}$	4700 K	
Terminación: $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	10^{29}	$\left(\frac{m^3}{mol \cdot s}\right)^2 \frac{1}{s}$	0 K	

Para volúmenes pequeños, muchas reacciones de terminación ocurren en la pared al desactivarse los compuestos intermedios; esta es la causa de que las mezclas H_2+O_2 no exploten a unos 800 K si la presión es baja (<0,3 kPa) y sí lo hagan a más presión (por reacción autocatalítica en cadena), aunque por encima de 3 kPa vuelven a ser estables por que son más efectivas las reacciones de terminación. Por encima de 1,5 MPa vuelve a ser explosiva, esta vez por acumulación térmica e ineficiencia de la evacuación de calor.

Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura

El estudio hecho hasta aquí de la cinética química se ha centrado en el análisis de la influencia de la concentración en la velocidad de reacción. La influencia de la presión se ha visto de pasada: a bajas presiones predominan las reacciones elementales de 2º orden y es más importante el efecto de la pared del recipiente, mientras que a altas presiones adquieren mayor importancia los choques ternarios y menos la presencia de paredes.

Pero el factor que más drásticamente modifica la velocidad de reacción, sobre todo en las reacciones de combustión, es la temperatura. El modelo más usado es el de la ley de Arrhenius (fue él quien lo comprobó experimentalmente en 1889, pero ya la había postulado van't Hoff en 1884), en el cual se supone que la constante de velocidad de reacción es:

$$k(T) \equiv B_a \exp\frac{-E_a}{RT} \equiv B_a \exp\frac{-T_a}{T} \quad \text{con} \quad \frac{\xi}{V} = k(T)f(c_i) \quad (16.50)$$

siendo B_a , E_a y T_a constantes empíricas para cada reacción (a B_a se le llama factor preexponencial o de colisiones, a E_a energía de activación y a $T_a \equiv E_a/R$ temperatura de activación; en (16.47) y (16.49) pueden verse algunos valores).

Una interpretación de la ley de velocidades de Arrhenius está basada en que sólo las moléculas con energías del orden de E_a (muy a la derecha de la cola de la distribución maxwelliana de velocidades moleculares) darán lugar a choques productivos. Otra interpretación se basa en considerar que toda reacción tiene lugar a través de un complejo activado endotérmico, como se ilustra en la Fig. 16.3, mediante reacciones reversibles a las

que se puede aplicar la ecuación de van't Hoff, que en términos de la constante de equilibrio $K(T)$ toma la forma (9.21): $\partial \ln K / \partial (1/T) = -h_r/R$, por lo que si la energía de activación E_a se comporta como h_r y varía poco con la temperatura, se podrá poner:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \ln k_1}{\partial \frac{1}{T}} &= \frac{-E_{a_1}}{R} \rightarrow k_1 = B_{a_1} \exp \frac{-E_{a_1}}{RT} \\ \frac{\partial \ln k_2}{\partial \frac{1}{T}} &= \frac{-E_{a_2}}{R} \rightarrow k_2 = B_{a_2} \exp \frac{-E_{a_2}}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (16.51)$$

y si ambos procesos de activación están en equilibrio y se les puede aplicar la ley de acción de masas (16.35)

$$\dot{\xi}_1 = \dot{\xi}_2 \quad \text{con} \quad \frac{\dot{\xi}_1}{V} = k_1 c_A c_M \quad , \quad \frac{\dot{\xi}_2}{V} = k_2 c_B c_C c_M \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = K^c(T) \quad (16.52)$$

siendo K^c la constante de equilibrio expresada en concentraciones, según se deduce de (9.20).

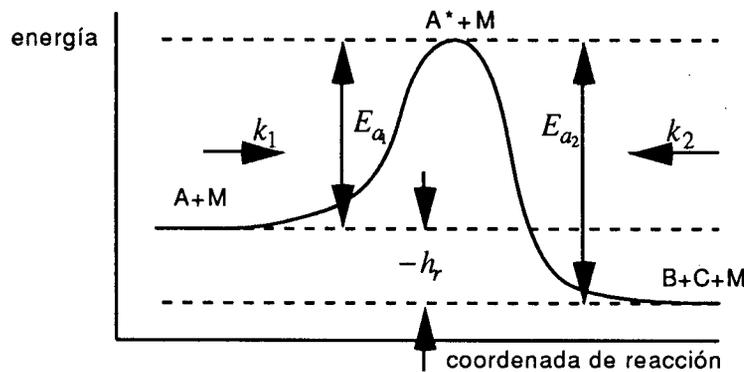


Fig. 16.3. Esquema de las energías de activación necesarias para la formación de compuestos intermedios en una reacción del tipo $A \rightarrow B+C$.

Los valores de B_a y E_a se determinan experimentalmente mediante ajuste de medidas de concentración, como en (16.40) y (16.45), aunque las incertidumbres típicas son de un orden de magnitud y se prefiere medir en una sola dirección y calcular la otra a partir de (16.52), incluso muy lejos del equilibrio.

La medida experimental de la composición de productos intermedios en las reacciones de combustión es muy complicada porque sólo existen en zonas de espesor $\approx 10^{-4}$ m (aunque puede aumentarse uno o dos órdenes de magnitud si se reduce mucho la presión) y sus tiempos de vida son de 10^{-3} s a 10^{-10} s. Para ello se utiliza alguno de los métodos típicos de análisis de reacciones rápidas:

- Llenado rápido. Se introduce la mezcla reactiva a T_{amb} en un depósito precalentado y se espera a ver si arde o no. El resultado depende mucho del estado superficial de la pared interior (que varía con el tiempo), y sólo es interesante para reacciones con tiempos de retardo grandes, y aún así hay que descontar el tiempo de la transmisión del calor.

- Compresión brusca. Se dispone la mezcla en un dispositivo cilindro-émbolo y se comprime, midiendo p , T y n_i , y observando la aparición de llama (a veces aparecen llamas frías durante la etapa inicial). Al ser la solicitación creciente, aparecen efectos cruzados del tiempo de retardo y la temperatura de autoignición.
- Tubo de choque. La reacción se provoca con una onda de choque que viaja a unos 10^3 m/s, por lo que con la medida sincrónica de detectores separados $\approx 10^{-3}$ m se puede apreciar variaciones de composición correspondientes a 10^{-6} s de intervalo.
- Fotólisis. Sólo vale para reacciones que puedan iniciarse por destello. Se irradia la muestra con el destello de un flash que a la vez dispara con un cierto retardo ($\approx 10^{-6}$ s) un haz de láser para el análisis espectroscópico.
- Ensanchamiento de las bandas de radiación producidas por NMR (resonancia magnética nuclear) o ESR (resonancia de espín electrónico).

Combustor en reposo

Dentro de los procesos de combustión controlados por la cinética química, se han desarrollado tres modelos simples (correspondientes a otros tantos métodos experimentales):

- Combustor en reposo: masa de control con campo de velocidades idénticamente nulo, volumen fijo, mezcla reactante homogénea en régimen transitorio.
- Combustor bien agitado: volumen de control fijo y de masa fija (sale la misma que entra), movimiento turbulento para uniformizar el estado interior, mezcla reactante homogénea en régimen transitorio o estacionario.
- Combustor unidimensional: volumen de control fijo infinitamente largo, movimiento turbulento para uniformizar el estado interior, mezcla reactante homogénea en cada sección, pero evolucionando en régimen estacionario longitudinalmente.

Es fácil ver que el último modelo coincidirá con el primero sin más que cambiar las variables espacial y temporal.

El primer modelo que se propuso para analizar el combustor en reposo es el modelo de Semenov (1928), en el cual se considera una mezcla reactiva de gases ideales y de capacidad térmica constante (no dependiente de los cambios de temperatura y de composición), y que la aceleración térmica es tan grande que el sistema alcanza altas temperaturas cuando todavía la composición y la presión son prácticamente las iniciales, por lo que la estequiometría particular de la reacción es irrelevante en esta fase. De todos modos, se supondrá que la reacción es $F + \nu_O O + \nu_N N \rightarrow \nu_P P$, donde las especies F, O, N y P son el combustible, el oxidante, las especies inertes, y los productos, respectivamente; estos últimos se tratan como una sola especie. Como no se consideran variaciones apreciables de la composición, este modelo se dice que es de tipo térmico.

Con este modelo, el consumo de combustible, según la ley de Arrhenius, y en función de la cantidad de combustible n_F , o de su concentración c_F , o de su fracción másica y_F , será en general:

$$\frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{w_i}{v_i M_i} = c_F^a c_O^b c_N^c B_a \exp \frac{-T_a}{T} = \frac{-dc_F}{dt} = \frac{-dc_O}{v_O dt} = \frac{-dc_N}{v_N dt} = \frac{dc_P}{v_P dt} = \frac{-m}{M_F V} \frac{dy_F}{dt}$$

$$\longrightarrow \frac{dy_F}{dt} = -B \exp \frac{-T_a}{T} \quad (16.53)$$

donde B_a , a , b , c , T_a y B (definida por (16.53)) son constantes conocidas, m es la masa encerrada y M_i la masa molar de la especie i .

El balance energético será en general $dU/dt = \dot{Q} = -U^* A(T - T_{amb})$, siendo U la energía interna y U^* la transmitancia térmica por unidad de área A . La energía interna tendrá una componente química (por avance de la reacción) y otra térmica (por el calentamiento resultante) tal que se podrá poner $dU/dt = -m u_r^\oplus dy_F/dt + m c_v dT/dt$, siendo $u_r = u_r^\oplus$ la energía interna estándar de reacción, que coincide con la entalpía estándar de reacción h_r^\oplus si no hay incremento molar en la reacción ($\sum v_i = 0$, aunque aquí da igual porque se desprecian los efectos de concentración), y por tanto:

$$-m h_r^\oplus \frac{dy_F}{dt} + m c_v \frac{dT}{dt} = -U^* A(T - T_{amb}) \quad (16.54)$$

Si se introducen ahora las variables adimensionales:

$$\tau \equiv Bt \quad \theta \equiv \frac{T}{T_{amb}} \quad \theta_a \equiv \frac{T_a}{T_{amb}} \quad \alpha \equiv \frac{-h_r^\oplus}{c_v T_{amb}} \quad \beta \equiv \frac{U^* A}{m c_v B} \quad (16.55)$$

se llega al sistema:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_F}{d\tau} &= -\exp \frac{-\theta_a}{\theta} \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha \exp \frac{-\theta_a}{\theta} - \beta(\theta - 1) \equiv \dot{Q}_{quím} - \dot{Q}_{térm} \end{aligned} \right\} \quad (16.56)$$

Si se supone que el combustor es perfectamente adiabático ($\beta=0$) la evolución térmica será como la mostrada en la Fig. 16.4a, apareciendo un tiempo característico de inflamación, τ_{cr} , que se puede calcular con la aproximación de Frank-Kamenetskii², como se resume a continuación. Se trata de desarrollar el término $\exp(\theta_a/\theta)$ en torno al punto $\theta=1$, lo cual se hace así:

$$e^{-\theta_a/\theta} = e^{-\theta_a/[1+(\theta-1)]} \cong e^{-\theta_a[1-(\theta-1)]} = e^{-\theta_a} e^{\theta_a(\theta-1)} \quad (16.57)$$

con lo que la ecuación (16.56) se integra fácilmente para obtener el tiempo crítico τ_{cr} :

2. Frank-Kamenetskii, D.A., "Diffusion and heat transfer in chemical kinetics", Plenum Press, 1969.

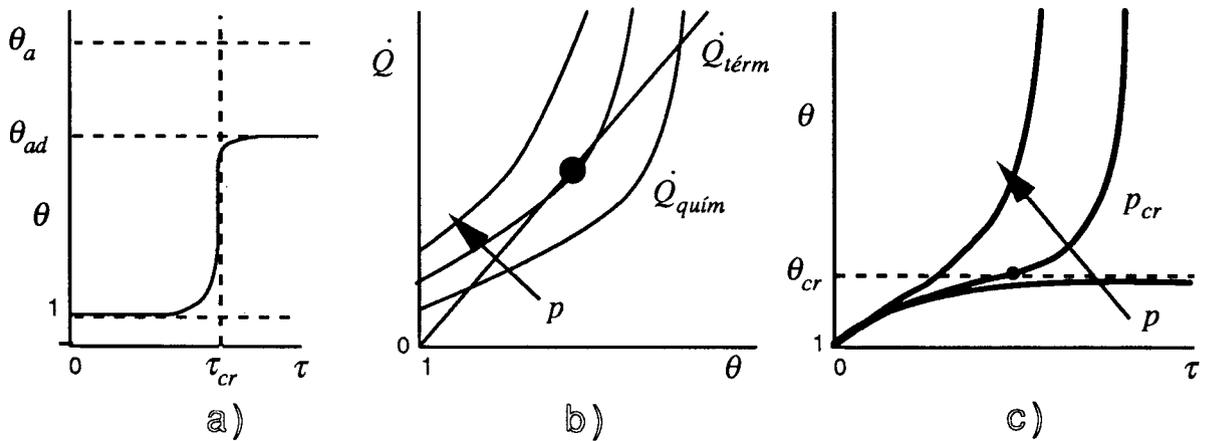


Fig. 16.4. a) Evolución 'explosiva' de un sistema reactante aislado de gran energía de activación. b) Calor liberado químicamente $\dot{Q}_{quím}$ para varias presiones (masas) en el reactor y calor evacuado a través de las paredes $\dot{Q}_{térm}$ en función de la temperatura interior, θ . c) Evolución de un sistema no aislado térmicamente (puede ser explosiva o no, según sea la presión).

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha \exp\left(\frac{-\theta_a}{\theta}\right) \xrightarrow{x=\theta_a(\theta-1)} \frac{dx/\theta_a}{d\tau} = \alpha e^{-\theta_a} e^x \rightarrow$$

$$\rightarrow \int \frac{dx}{e^x} = \frac{\alpha\theta_a}{e^{\theta_a}} \int d\tau \rightarrow \tau_{cr} = \frac{e^{\theta_a}}{\alpha\theta_a} \quad (16.58)$$

En el caso normal en que exista transmisión de calor al ambiente, representando gráficamente el segundo miembro del balance energético en (16.56), como se ha hecho en la Fig. 16.4b, puede apreciarse que el sistema dejaría de acelerarse térmicamente cuando la curva de energía química liberada $\dot{Q}_{quím}$ cortase a la de evacuación de calor $\dot{Q}_{térm}$, por lo que sólo se produciría la combustión si la presión es superior a un valor crítico p_{cr} , al cual correspondería una T_{cr} (punto de tangencia en la Fig. 16.4b). En la Fig. 16.4c se han representado tres posibles evoluciones: la crítica, una subcrítica y otra supercrítica. La relación entre p_{cr} y T_{cr} se obtiene resolviendo el par de ecuaciones $\dot{Q}_{quím}=\dot{Q}_{térm}$ y $d\dot{Q}_{quím}/d\theta = d\dot{Q}_{térm}/d\theta$ que delimitan el punto de tangencia en la Fig. 16.4b, obteniéndose como solución aproximada para energías de activación grandes, $\theta_a \gg 1$:

$$\theta_{cr} \cong 1 + \frac{1}{\theta_a} \quad \ln \frac{p_{cr}}{p_{amb} \left(1 + \frac{2}{a+b+c}\right)} \cong \frac{1}{a+b+c} \frac{\theta_a}{\theta_{cr}} + cte \quad (16.59)$$

que se ha representado en la Fig. 16.5a. A la temperatura correspondiente a θ_{cr} se le llama de Frank-Kamenetskii.

Sin embargo, este modelo térmico sólo predice un límite de presión para cada temperatura, mientras que en la práctica hay zonas en la que aparecen tres límites, con una especie de península inestable como la mostrada en la Fig. 16.5b. Esta península puede explicarse si se añade un esquema cinético-químico de embalamiento por reacción en cadena, como en (16.49). En efecto, sean F, P, R y N el combustible, el producto, un radical y una especie inerte, respectivamente, y considérese el siguiente mecanismo:

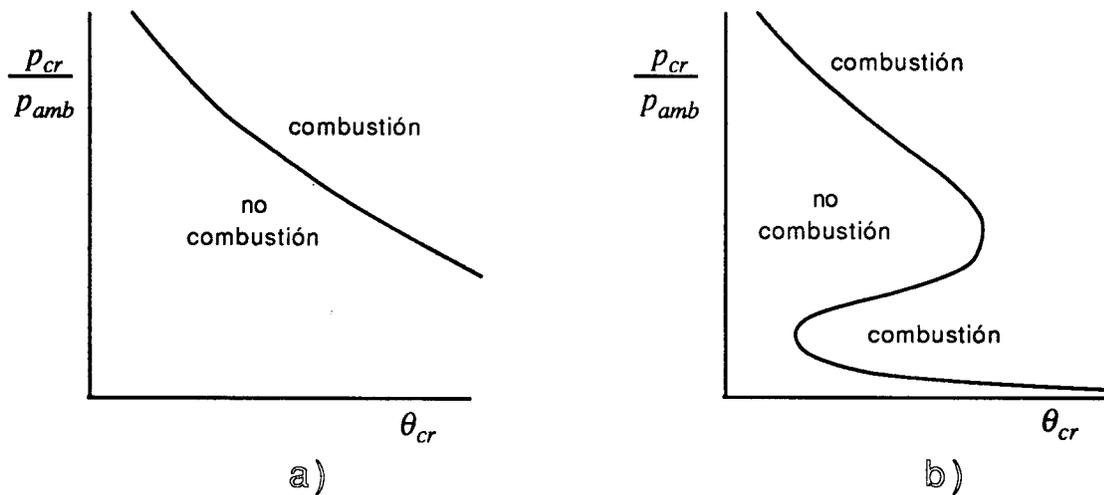
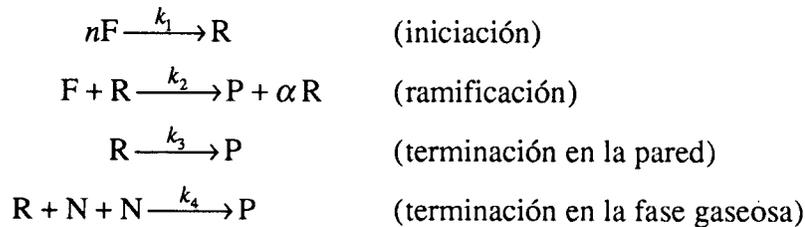


Fig. 16.5. Inestabilidad de un sistema reactante de alta energía de activación (combustión): a) modelo térmico, b) modelo completo térmico y químico.



donde α mide el grado de ramificación. En el caso estacionario será:

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_R}{dt} = 0 &= k_1 c_F^n - k_2 c_R c_F + \alpha k_2 c_R c_F - k_4 c_R c_N^2 - k_3 c_R \\
 \Rightarrow c_R &= \frac{k_1 c_F^n}{k_2 c_F (1 - \alpha) + k_4 c_N^2 + k_3} \quad (16.60)
 \end{aligned}$$

y para que la concentración de radical sea finita y positiva, habrá de ser:

$$\alpha < 1 + \frac{k_4 c_N^2 + k_3}{k_2 c_F} \quad (16.61)$$

Pero, para una cierta temperatura, el último término de (16.61) varía con la presión de una forma parabólica (crece indefinidamente tanto para presiones muy bajas como para presiones muy altas), dando lugar a la especie de península representada en la Fig. 16.5b.

Combustor bien agitado

Se va a analizar aquí la evolución de un sistema reactante en un recipiente de $V=cte$ con una entrada por donde se aportan los reactivos en condiciones conocidas y un orificio de salida. La hipótesis crucial va a ser la de suponer el recipiente (combustor, también llamado reactor) bien agitado y por tanto sin gradientes termodinámicos apreciables. Puede haber transmisión de calor, pero el aporte de trabajo (agitador) se supone despreciable. La salida de productos tendrá lugar en las condiciones interiores.

Las ecuaciones de balance de especies para el volumen de control ($V=cte$) en régimen no estacionario, que se deducen de modo análogo a (5.35) con (16.3) en lugar de (5.1), será:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{r=1}^R v_{i,r} \dot{\xi}_r + \frac{y_{i_e} dm_e}{M_i dt} - \frac{y_i dm_s}{M_i dt} \quad \forall i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (16.62)$$

(suponiendo que haya R reacciones de interés).

La del balance energético, análogamente a (5.37), será:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \frac{dm_e}{dt} \sum_{i=1}^C y_{i_e} h_{i_e} - \frac{dm_s}{dt} \sum_{i=1}^C y_i h_i \quad h_i = h_i^\oplus + \int_{T^\oplus}^T c_{p_i}(T) dT \quad (16.63)$$

Se van a introducir ahora las hipótesis siguientes: una sola reacción, de tipo Arrhenius, y con dos únicas especies 1 y 2 (p.e. $H_2+H_2=H_2+H+H$, o bien $O=2H-H_2$), siendo ambas gases perfectos con propiedades similares (M y c_p , y por tanto coincidentes las funciones másicas y las molares) y estando el reactor en flujo másico estacionario: $\dot{m}_s = \dot{m}_e$. Con estas simplificaciones, y llamando m a la masa (constante) de gases dentro del reactor e y a la fracción másica de la especie reactiva (p.e. H_2), el balance de especies (16.62) pasa a ser:

$$\frac{m}{M} \frac{dy}{dt} = v B_a e^{\frac{-T_a}{T}} \left(\frac{my}{M} \right)^{\nu'} + \frac{\dot{m}_e (y_e - y)}{M} \quad (16.64)$$

siendo para el ejemplo propuesto $\nu = \nu'' - \nu' = -1$ y $\nu' = 2$. La concentración de la otra especie (H) será $1-y$.

El balance energético (5.37) será como el desarrollado en (16.54), esto es, $dU/dt = m du/dt \approx -m h_r^\oplus dy/dt + m c_v dT/dt$, y por otra parte $h_e - h = -(y_e - y) h_r^\oplus + c_p (T_e - T)$; es decir:

$$-m h_r^\oplus \frac{dy}{dt} + m c_v \frac{dT}{dt} = \dot{Q} + \dot{m}_e [-(y_e - y) h_r^\oplus + c_p (T_e - T)] \quad (16.65)$$

Ahora se introducen las variables adimensionales:

$$\tau \equiv \frac{\dot{m}_e t}{m} \quad \theta \equiv \frac{T}{T_{amb}} \quad \theta_a \equiv \frac{T_a}{T_{amb}} \quad \alpha \equiv \frac{-h_r^\oplus}{c_p T_{amb}} \quad \lambda \equiv \frac{U^* A}{\dot{m}_e c_v} \quad Da \equiv \frac{m}{\dot{m}_e} B_a \quad (16.66)$$

donde θ_a (temperatura de activación adimensional) y α (poder calorífico adimensional) serán números grandes³, λ es la relación entre el calor intercambiado con el exterior y la energía térmica sensible del flujo de aporte, siendo U^* el coeficiente global de transmisión de calor $\dot{Q} = -U^* A (T - T_{amb})$, puede ser grande o pequeño, y Da es el llamado número de Damköhler (1936), que mide la relación entre el tiempo de residencia y el tiempo de reacción y puede ser

3. Al producto $\gamma \alpha \theta_a$ se le llama número de Zel'dovich, Ze , que en variables dimensionales es:

$$Ze \equiv \frac{T_a}{T_{amb}} \frac{-h_r^\oplus}{c_p T_{amb}} = \frac{T_a}{T_{amb}} \frac{T_{ad} - T_{amb}}{T_{amb}} \approx 10^1 \dots 10^2$$

grande o pequeño⁴.

Con esta nomenclatura, y recordando que para el combustible es $v=-1$, las ecuaciones (16.64-65) toman la forma:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= -Da y^v \exp\left(-\frac{\theta_a}{\theta}\right) + y_e - y \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha Da y^v \exp\left(-\frac{\theta_a}{\theta}\right) + \gamma(\theta_e - \theta) + \lambda(1 - \theta) \end{aligned} \right\} \quad (16.67)$$

siendo γ la relación de capacidades térmicas (siempre de orden unidad). Ahora se va a analizar el comportamiento del reactor en régimen estacionario y luego se van a ver algunos efectos no estacionarios.

Caso estacionario

El problema (16.67) en el caso homogéneo (sin las derivadas temporales) admite una interpretación analítica sencilla que se ilustra en la Fig. 16.6. Se toma el número de Damköhler Da como variable independiente proporcional al tamaño del reactor, y se obtienen los límites siguientes. Cuando $Da \rightarrow 0$, entonces $y \rightarrow y_e$ y $\theta \rightarrow (\gamma\theta_e + \lambda)/(\gamma + \lambda) \equiv \theta_{equil,térm}$, mientras que cuando $Da \rightarrow \infty$, entonces $y \rightarrow 0$ y $\theta \rightarrow \alpha y_e / (\gamma + \lambda) \equiv \theta_{equil,quím}$.

También se puede determinar analíticamente el régimen de inflamación y el de extinción que aparecen en la Fig. 16.6a, mediante desarrollo en serie de la forma $\theta = \theta_{equil,térm} + \sum \theta_n Da^n$ e $y = y_e - \sum y_n Da^n$ para $Da \ll 1$, mientras que $\theta = \theta_{equil,quím} - \sum \theta_n / Da^n$ e $y = 0 + \sum y_n / Da^n$ para $Da \gg 1$, y analizando cuándo diverge el desarrollo.

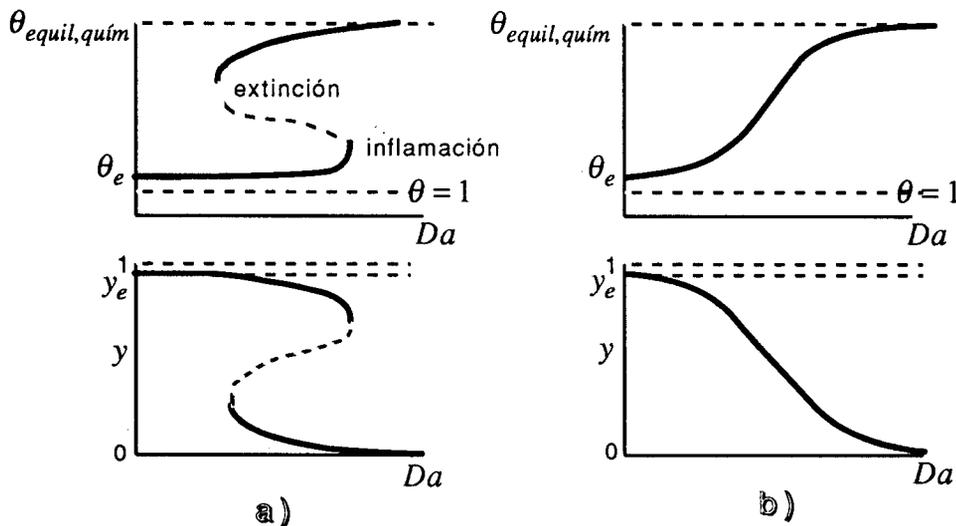


Fig. 16.6. Temperatura adimensional, $\theta = T/T_{amb}$, y concentración de reactivo, y , en función del tamaño del reactor, representado por el número de Damköhler, $Da = B_a m / \dot{m}_e$. El caso a) corresponde a una reacción con gran energía de activación (típica de combustión), mientras que el caso b) correspondería a energía de activación pequeña. El subíndice e se refiere a las condiciones de entrada.

4. Los tres parámetros adimensionales θ_a , α y Da son los más usados en la modelización de procesos de combustión.

Es importante darse cuenta que el fenómeno de inflamación viene gobernado por la relación entre el calor generado en la reacción y el calor evacuado por las paredes, debido a la variación exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura (ley de Arrhenius), y no como se creía antiguamente debido a que la velocidad de reacción tenía un salto brusco a la temperatura de inflamación.

Si se considera ahora la evolución temporal del sistema reactante dentro del reactor, y para simplificar se supone $\dot{m}_e = \dot{m}_s = 0$ y en las ecuaciones (16.64) y (16.65) se introducen las variables adimensionales:

$$\tau \equiv B_a t \quad \theta \equiv \frac{T}{T_{amb}} \quad \theta_a \equiv \frac{T_a}{T_{amb}} \quad \alpha \equiv \frac{-h_r^\oplus}{c_v T_{amb}} \quad \beta \equiv \frac{U^* A}{m c_v B_a} \quad (16.68)$$

el sistema (16.67) pasa a ser:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} &= -y^{\nu} \exp \frac{-\theta_a}{\theta} \\ \frac{d\theta}{d\tau} &= \alpha y^{\nu} \exp \frac{-\theta_a}{\theta} - \beta(\theta - 1) \end{aligned} \right\} \quad (16.69)$$

que coincide prácticamente con el (16.56) y que, al igual que aquél, puede estudiarse por el método general de los sistemas autónomos (en los que las variaciones no dependen explícitamente del tiempo).

El comportamiento puede ser subcrítico o supercrítico, como se ilustra en la Fig. 16.7, según que la transmisión de calor supere o no la deposición de energía química (puede verse que el caso crítico corresponde a una refrigeración $\beta \approx \alpha / \theta_a$).

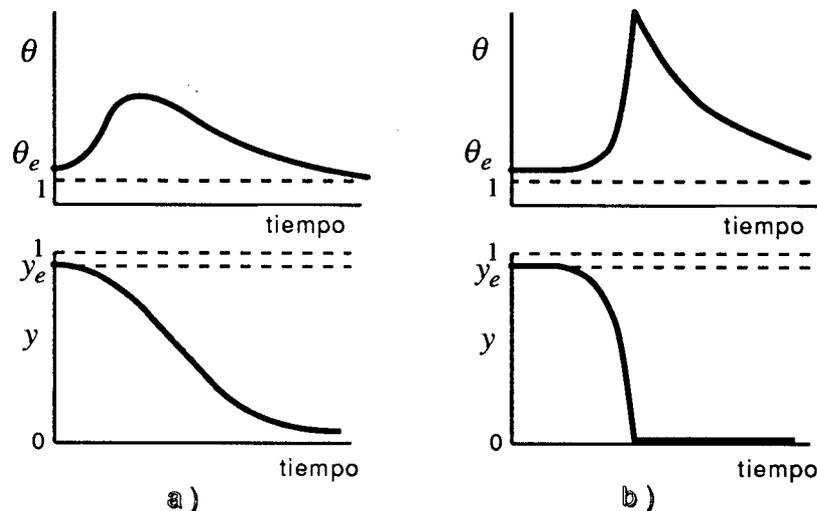


Fig. 16.7. Evolución de un sistema reactante encerrado en un reactor homogéneo: temperatura adimensional, θ , y fracción másica de reactivo, y , en función del tiempo. Esta evolución temporal es igual a la evolución espacial en un reactor de flujo estacionario. a) caso subcrítico (mucho transmisión de calor por las paredes), b) caso supercrítico (transmisión de calor insuficiente).

El caso de un reactor homogéneo al que se comunica trabajo, como p.e. en un dispositivo cilindro-émbolo de los usados para medir la temperatura de autoignición de mezclas reactivas, se estudiaría de una manera similar.

Llamas de difusión

Se consideran aquí las llamas que se establecen en las capas de mezcla de dos masas gaseosas de composición diferente, una contendrá el combustible y tal vez gases diluyentes e incluso algo de comburente, mientras que la otra contendrá el comburente, normalmente diluido con gases inertes como en el caso del aire. La masa gaseosa que contiene el combustible puede provenir de la vaporización *in situ* de combustibles condensados (p.e. combustión de gotas, velas, candiles y fuegos naturales).

Las llamas de difusión están controladas por los fenómenos de transporte, pues más bien se trata de dos procesos sucesivos, uno de mezcla no reactiva en proporción casi estequiométrica, seguido de un proceso de combustión. Estas llamas adolecen de las características de las ondas de deflagración, es decir, no tienen una velocidad ni un espesor definidos. La combustión es menos eficiente (no se puede quemar deprisa) y da lugar a productos inquemados (sólo parcialmente pirolizados) en los gases de escape, formándose depósitos de hollín si la llama toca una superficie sólida. Este deficiente quemado da lugar a llamas muy luminosas (radian mucho más que las de premezcla) por la radiación térmica amarillenta de las partículas sólidas de hollín a alta temperatura.

Como la única característica destacable de las llamas de difusión es su geometría, se van a estudiar tres casos típicos: uno bidimensional (plano), otro axilsimétrico (chorro) y otro esférico (gota).

Llama bidimensional

Considérese un mechero bidimensional consistente en una ranura de separación L con una placa adicional a una distancia intermedia aL (Fig. 16.8a), que acaba a una cierta altura $z=0$, y que separa dos corrientes unidimensionales de la misma velocidad, una de combustible F posiblemente diluido con un gas inerte N (en $0 < x < aL$) y otra de oxidante O posiblemente diluido con un gas inerte N (en $aL < x < L$).

Sean y_{F_0} e y_{O_0} las fracciones másicas conocidas de combustible y oxidante en las corrientes incidentes ($z \leq 0$) y sea $y_F(x, z)$ la fracción de combustible para $z > 0$, la cual se desea calcular con las hipótesis introducidas por Burke y Schumann en 1928⁵:

- El tiempo característico de mezclado por difusión es mucho mayor que el tiempo característico de reacción química (número de Damköhler $Da \rightarrow \infty$), lo que implica que la llama es de espesor infinitesimal y que $y_F y_O = 0$ en todo el campo fluido, y en particular en la llama, donde $y_F = y_O = 0$.

5. Burke, S.P. y Schumann, T.E.W., "Diffusion flames", Ind. Eng. Chem. 20, p. 998-1004, 1928.

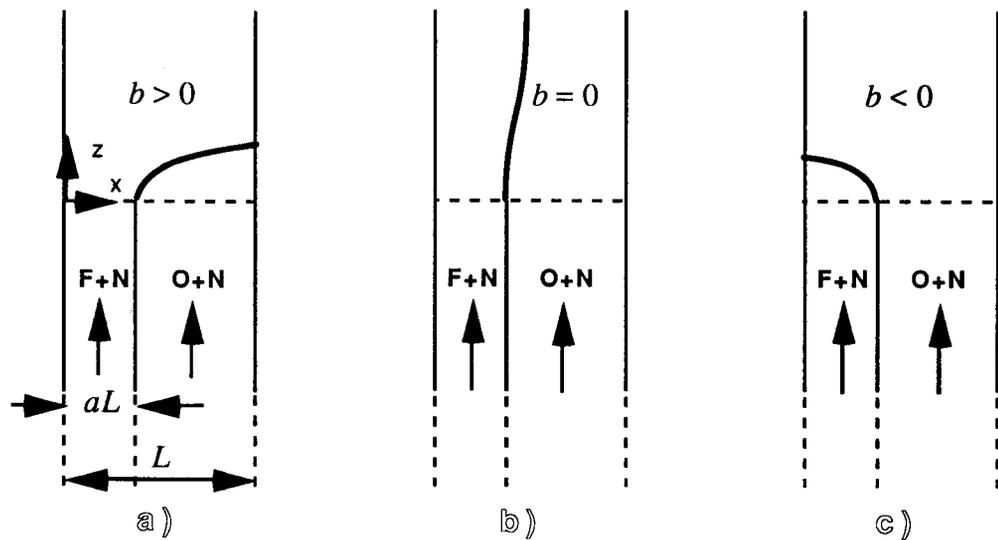


Fig. 16.8. Llama de difusión (línea gruesa) en un mechero bidimensional: a) mezcla rica, b) mezcla estequiométrica, c) mezcla pobre. El parámetro b está definido en (16.71) y es $b=a-1/(1+vy_{F_o}/y_{O_o})$.

- La reacción es de una sola etapa irreversible y sin incremento molar, $F+vO=(1+v)P$, por lo que las fracciones másicas coincidirán con las molares.
- No se consideran variaciones de velocidad media (pese a que el calentamiento acelerará mucho la corriente) y se supondrá que sólo hay transporte por difusión con coeficiente D_i constante e igual para todas las especies (pese a que aumenta con la temperatura). En realidad, esta hipótesis es equivalente a suponer nula la entalpía de combustión.

La ecuación diferencial será la de un proceso estrictamente difusivo en ejes móviles a velocidad vertical v , $\partial y_F / \partial t = D_i \partial^2 y_F / \partial x^2$, o bien la de un proceso de difusión convectiva estacionaria en ejes fijos, que serán los que aquí se adopten, $Dy_F / Dt = v \partial y_F / \partial z = D_i \partial^2 y_F / \partial x^2$, que junto con las condiciones de contorno completan el problema:

$$v \frac{\partial y_F}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 y_F}{\partial x^2} \quad \text{con} \quad \left. \frac{\partial y_F}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial y_F}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial y_F}{\partial x} \right|_{x_F^-} = -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial y_O}{\partial x} \right|_{x_F^+} \quad (16.70)$$

siendo $x_F(z)$ la posición de la llama, en la cual ha de ser $y_F=y_O=0$. La última condición de (16.70) expresa la igualdad de flujos estequiométricos hacia la llama por ambos lados. La solución general para el campo de concentraciones del combustible y_F y del oxidante y_O es⁶:

$$\left. \begin{aligned} \frac{y_F + \frac{y_O}{v}}{y_o} &= b + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \text{sen}(n\pi a) \cos\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_i z}{vL^2}\right) \\ \text{con } y_F \cdot y_O &= 0, \quad b = a - \frac{y_{O_o}}{vy_o} \quad \text{y} \quad y_o = y_{F_o} + \frac{y_{O_o}}{v} \end{aligned} \right\} \quad (16.71)$$

6. Strehlow, R.A., "Combustion fundamentals", McGraw-Hill, 1984.

(siendo a el factor geométrico especificado en la Fig. 16.8), de donde es fácil obtener el perfil de la llama. En la Fig. 16.8 se han dibujado los tres casos que pueden aparecer en función del parámetro b , que como se ve en (16.71) depende de la estequiometría, las proporciones relativas de combustible y oxidante, y la geometría.

Llama axilsimétrica

La característica más relevante de las llamas de difusión axilsimétricas es su longitud L , la cual se puede estimar para un chorro laminar de combustible gaseoso en aire (Fig. 16.9) calculando la distancia a la que la composición en el eje baja por difusión desde la unidad hasta la estequiométrica; es decir, como el recorrido de la corriente a velocidad V_o durante un tiempo $t \approx (D_o/2)^2/D_i$, siendo D_o el diámetro y D_i el coeficiente de difusión, por lo que la longitud será $L_{llama} \approx V_o D_o^2 / (4D_i)$.

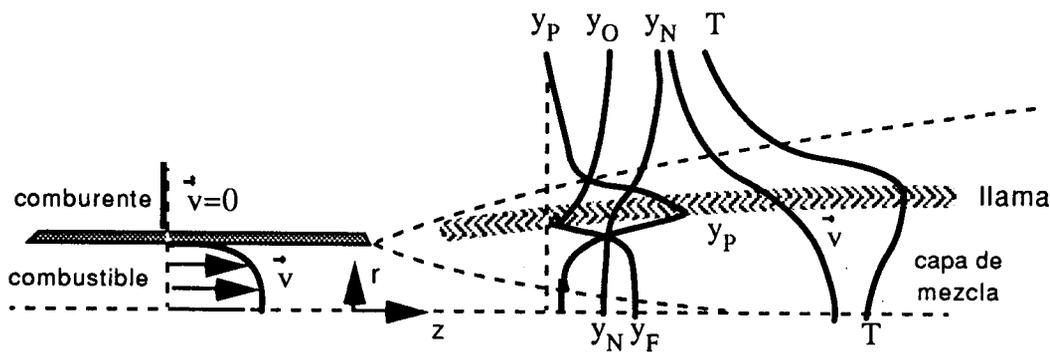


Fig. 16.9. Estructura interna de una llama de difusión laminar axilsimétrica.

Con ayuda de las ecuaciones del chorro de difusión obtenidas en el Cap. 12 se puede hacer una mejor estimación de la longitud de la llama.

En efecto, la disminución de la fracción másica de combustible, y , a lo largo del eje es, según (12.52):

$$y = \frac{3}{32} \frac{V_o D_o^2}{vz} \rightarrow L_{llama} = \frac{3}{32} \frac{V_o D_o^2}{v y_{esteq}} = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}}{v y_{esteq}} \quad (16.72)$$

siendo $\dot{V} = \pi D_o^2 V_o / 4$ el gasto volumétrico inyectado. También conviene recordar que para la mayoría de los gases el coeficiente de difusión D_i es aproximadamente igual a la viscosidad cinemática ν (no confundir con los coeficientes de estequiometría). De (16.72) se desprende que para un combustible dado la altura de la llama de difusión es proporcional al gasto volumétrico, independientemente del diámetro o la velocidad del chorro.

Se desea aquí ahora determinar el estado (composición y temperatura) en un punto genérico del campo fluido. Para ello, supóngase que la reacción global en una llama de difusión se puede modelizar con cuatro especies: el combustible F, el oxidante O (que normalmente será oxígeno, O_2), los productos P (en realidad esta especie será casi siempre una mezcla de CO_2 y H_2O de composición casi constante) y un gas inerte N (que normalmente será N_2). Supóngase que la reacción estequiométrica es $F + \nu_m O_2 = \nu_p P$ siendo ν_m el coeficiente

estequiométrico del oxidante en fracciones másicas (v_p no interviene en el razonamiento); p.e. en $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $v_{\text{molar}}=2$ y $v_{\text{másico}}=4$ para el oxígeno.

Pero antes de entrar en detalle en las ecuaciones del chorro laminar reactivo, se va a demostrar que basta una sólo variable f para determinar en cada punto el estado de la mezcla (T, p, y_i).

Considérese un punto del campo fluido, de composición y_i (fracciones másicas). Aunque en realidad se ha alcanzado esa composición en ese punto por difusión de especies en presencia de la reacción química, se puede pensar que se consigue por mezcla y reacción adiabática y completa en un combustor como el de la Fig. 16.10, en el que se hace entrar una corriente 1 de gasto másico f conteniendo combustible puro, otra corriente 2 de gasto másico $1-f$ conteniendo el oxidante diluido con el gas inerte, y saliendo una corriente 3 de gasto másico unitario conteniendo productos de combustión y el exceso de sustancias que no han reaccionado.



Fig. 16.10. Esquema de flujos de entrada y salida a un combustor adiabático en el que tiene lugar una combustión completa.

La suposición de que siempre hay reacción y que ésta es completa para cualquier relación de gastos implica que el reactor no puede ser homogéneo, sino que localmente se conseguirán las condiciones de mezcla inflamable y luego se diluirán los productos con el resto de la corriente. Esta es una gran simplificación del problema químico, pues se considera p.e. que la composición de la especie 'productos' no varía con la temperatura, ni hay pirólisis del exceso de combustible, etc.

En resumen, las condiciones impuestas a las concentraciones son:

$$\left. \begin{aligned} y_F + y_O + y_P + y_N &= 1 && \text{(en cualquier punto)} \\ y_{F_1} &= 1 && \text{(en el conducto 1)} \\ y_{O_2} + y_{N_2} &= 1 && \text{(en el conducto 2)} \\ y_{F_3} y_{O_3} &= 0 && \text{(en el conducto 3)} \end{aligned} \right\} \quad (16.73)$$

y se supone que la entrada por 1 y 2 es a temperatura ambiente T_o .

El balance de cualquier magnitud conservativa y aditiva, ϕ , será:

$$f\phi_1 + (1-f)\phi_2 = \phi_3 \quad (16.74)$$

y es fácil ver que son conservativas y_N , $y_F - y_O/v_m$ y $c_p T - y_F h_r$ (entre otras), donde se ha tomado el modelo de gas perfecto para la entalpía térmica y h_r representa la entalpía de

reacción por unidad de masa de combustible. Se supondrá además que todas las especies tienen aproximadamente el mismo c_p .

Nótese que aunque tanto y_F como y_O irán disminuyendo al reaccionar, la diferencia $y_F - y_O/v_m$ se mantiene constante, debido a la relación de estequiometría de la reacción.

A partir de los valores de entrada y salida se puede despejar la fracción de gasto necesaria para que se den esas condiciones:

$$f = \frac{\phi_3 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} \quad (16.75)$$

y en función de ella representar las variables de salida, como se muestra en la Fig. 16.11. En particular, puede comprobarse que:

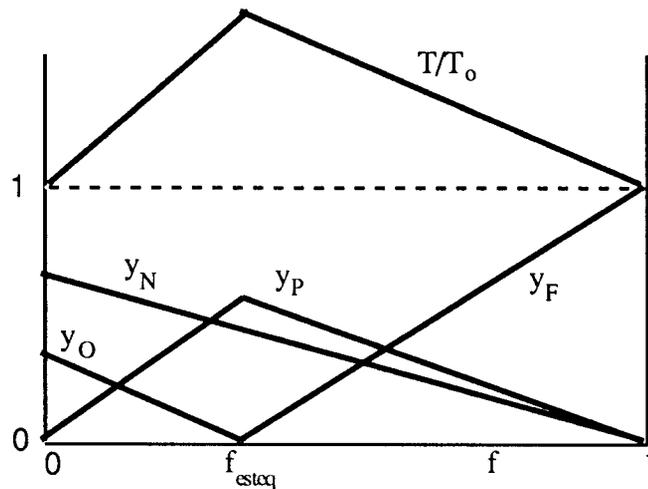


Fig. 16.11. Composición y temperatura de salida del reactor de la Fig. 16.9, en función de la fracción de gasto f .

$$f_{esteq} = \frac{y_O}{1 + \frac{y_O}{v_m}}, \quad T|_{f_{esteq}} = T_o + f_{esteq} \frac{(-h_r)}{c_p}, \quad y_P|_{esteq} = 1 - y_N|_{esteq} \quad (16.76)$$

En conclusión, la variable f , que mide la fracción en que se han mezclado la corriente de combustible y la corriente de oxidante en el reactor ideal, basta para determinar el estado de la mezcla en cada punto. Para calcular su distribución espacial concreta, se procede de la manera siguiente.

Las ecuaciones que gobiernan la evolución real de la llama de difusión estacionaria, axilsimétrica y alargada, (12.45-48), serán:

– balance de masa:

$$\frac{\partial(\rho ur)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho wr)}{\partial z} = 0 \quad (16.77)$$

– balance de especies (se detalla para el combustible F, y es similar para las otras):

$$\frac{\partial(\rho u r y_F)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho w r y_F)}{\partial z} = D_F \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(\rho y_F)}{\partial r} \right) + r w_F \quad (16.78)$$

– balance de cantidad de movimiento axial:

$$\frac{\partial(\rho u r w)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho w r w)}{\partial z} = \mu \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (16.79)$$

– balance de energía:

$$\frac{\partial(\rho u r h)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho w r h)}{\partial z} = k \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + h_r D_F \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(\rho y_F)}{\partial r} \right) \quad (16.80)$$

siendo D_F la difusividad másica de la especie F en la mezcla, que se supone aproximadamente igual a la de las otras especies.

Es fácil ver que, si además se introduce la simplificación de considerar $\rho \approx cte$ y $\mu/\rho = D_i = k/(\rho c_p)$, es decir, la igualdad de los números adimensionales $Pr = Sc = Le = 1$, se verifica para las tres variables $f \equiv y_F - y_O/v_m$, w y $h = c_p T - y_F h_r$ la misma ecuación diferencial, como en (12.45--48), dando lugar a una solución de semejanza similar a la de (12.49) con la misma variable:

$$\eta \equiv \frac{\sqrt{3}}{8} \frac{w_o D_o}{v} \frac{r}{z} \quad (16.81)$$

que, en función del número de Reynolds $Re \equiv w_o D_o / v$, resulta ser:

$$\left(y_F - \frac{y_O}{v_m} \right) \frac{z}{D_o} = \frac{w}{w_o} \frac{z}{D_o} = \frac{c_p(T - T_o) + y_F h_r}{c_p T_o + h_r} \frac{z}{D_o} = \frac{3}{32} \frac{Re}{\left(1 + \frac{3}{256} Re^2 \frac{r^2}{z^2} \right)^2} \quad (16.82)$$

estando limitada su validez a $z/D_o > (3/32)Re$, como cuando no había llama.

Este resultado indica que, con las simplificaciones asumidas, la estructura de una llama de difusión laminar axilsimétrica es idéntica a la de un simple chorro de difusión laminar no reactivo, con el mismo mapa de velocidades y una correspondencia directa entre $y_F - y_O/v_m$, y $h = c_p T - y_F h_r$ para la llama por una parte, y los campos de y y T del chorro no reactivo. Es fácil comprender que esto no será verdad en la práctica por las siguientes discrepancias del modelo:

- Las grandes variaciones de temperatura ocasionan grandes variaciones de densidad, y se ha supuesto $\rho \approx cte$.
- La dilatación térmica da origen a fuerzas de flotabilidad que tienden a estrechar la llama (lo mismo que se estrecha el chorro no reactivo si su densidad es inferior a la

atmosférica). Sin embargo, es sorprendente el buen acuerdo entre la teoría y la práctica en cuanto a la longitud de la llama; en realidad, estudios más avanzados que tienen en cuenta la flotabilidad predicen la misma longitud de llama para el chorro axilsimétrico (no así para el caso bidimensional plano).

- Si la combustión genera más cantidad de sustancia de la que consume (si $\sum v_i > 0$), aparecerá un flujo expansivo adicional al efecto térmico.
- En realidad no será $\mu/\rho = D_i = k/(\rho c_p)$ como se ha supuesto. Si la difusividad térmica es menor que la másica ($Le > 1$) la temperatura de la llama será superior a la temperatura de combustión adiabática, e inferior en el caso contrario.
- Encubierto en el modelo de reactor de la Fig. 16.11 se ha supuesto que la cinética química era mucho más rápida que la difusión y por tanto que la reacción tenía lugar en una superficie de espesor nulo ($Da \rightarrow 0$).

Con este modelo, la llama se sitúa donde se juntan y desaparecen el combustible y el oxidante, es decir, donde $f = f_{esteq}$ dada por (16.82), correspondiéndole la superficie (ver (12.55)):

$$\frac{r_{llama}}{z} = \frac{16}{\sqrt{3}Re} \left[\left(\frac{3Re}{32 \frac{z}{D_o}} \left(1 + \frac{v_m}{y_{O_\infty}} \right) \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} \quad (16.83)$$

siendo y_{O_∞} la fracción másica de oxidante en la atmósfera no perturbada. De (16.83) se obtiene una longitud de llama, $L_{llama} = z$ cuando $r_{llama} = 0$:

$$L_{llama} = \frac{3}{32} D_o Re \left(1 + \frac{v_m}{y_{O_\infty}} \right) = \frac{3}{8\pi} \frac{\dot{V}}{v} \left(1 + \frac{v_m}{y_{O_\infty}} \right) \quad (16.84)$$

(no confundir la v de la viscosidad con la v_m del coeficiente de estequiometría másico) que puede compararse con (16.72) y que enseña una vez más que la altura es directamente proporcional al gasto volumétrico y no al diámetro o la velocidad por separado, pero ahora también se ve que la longitud es menor si se utiliza oxígeno puro que si se usa aire. La llama presenta en este modelo su máxima anchura a una distancia $(9/16)L$ y vale:

$$\frac{D_{llama}}{D_o} = \frac{9 \cdot 3^{1/4}}{32} Re^{1/2} \left(1 + \frac{v_m}{y_{O_\infty}} \right) \quad (16.85)$$

Podría parecer que la flotabilidad daría lugar a llamas más largas, pero este efecto se compensa porque el estrechamiento debido a la flotabilidad aumenta los gradientes radiales, que aceleran el mezclado.

Los valores típicos de Re en llamas de difusión en régimen laminar están entre 10 y 100, ya que si $Re \ll 10$ se apaga la llama y si $Re > 100$ empieza a fluctuar el penacho (y para $Re \gg 200$ se genera turbulencia).

Llama esférica

La combustión de gotas es de gran importancia práctica (sirve para estudiar la combustión de líquidos pulverizados) y de enorme interés científico porque la geometría es muy sencilla (si se supone simetría esférica) y permite un análisis detallado. Desgraciadamente, en la experimentación no se puede conseguir la simetría esférica por causa de la gran flotabilidad debida a los gradientes térmicos, la dilatación y el campo de fuerzas gravitatorio. Los métodos tradicionales de quemar gotas sueltas son tres. El más sencillo es situar una gota en la punta de una fibra de cuarzo y encenderla con dos chispas simétricas para evitar fuerzas descompensadas. Otro procedimiento es dejar caer una gota (y todo el equipo auxiliar) en un tubo al vacío (para eliminar la resistencia aerodinámica). El tercer método consiste en suministrar combustible líquido por un tubito a una esfera de material cerámico poroso, ajustando el gasto para alcanzar un estado estacionario. En todos los casos es muy difícil aproximarse a la simetría esférica; la experimentación en ingravidez parece ser la posibilidad más prometedora.

Se supondrá que se trata de una gota de combustible en una atmósfera oxidante (aunque también podría tratarse de la llama entre una gota de oxígeno líquido y una atmósfera de metano, p.e.). Si las gotas son coloidales ($\approx 10^{-7}$ m) se producirá una mezcla homogénea al menos en la zona de precalentamiento de la llama, que pasaría a ser del tipo de premezcla. Las gotas con tamaños entre 10^{-5} m y 10^{-2} m arden con una llama de difusión mantenida por la vaporización que su calor de combustión genera. En las gotas mayores ya son muy importantes los efectos de propagación lateral de la llama y aparición de bolsas fluctuantes de gases (como en la combustión en cubeta). No se considera aquí la combustión de partículas sólidas esféricas, que es muy compleja porque en unos casos hay combustión heterogénea (como en el carbón) y en otros casos los productos son partículas sólidas (lo normal al arder metales), ni la combustión esférica de una mezcla gaseosa (p.e. con la esfera cerámica antes descrita), ni la combustión de líquidos mantenidos en estructuras sólidas (por fuerzas capilares) como el pabulo de las velas o la mecha de un quinquet o un candil, que en ausencia de flotabilidad también se aproximaría a la geometría esférica.

El caso estrictamente esférico es sencillo y fue resuelto por Spalding (1953)⁷. Si se supone que sólo intervienen cuatro especies (combustible F, oxidante O, productos P y un gas inerte N), el campo de composición y temperatura esperados será como el mostrado en la Fig. 16.12.

Se supone que sólo hay una reacción, cuya estequiometría molar será $F + \nu_O O_2 = \nu_P P$, que el problema es casi-estacionario (el tamaño de la gota varía lentamente en comparación con la velocidad de los gases si sus densidades son muy diferentes) y que las velocidades no son muy grandes (para poder considerar $p = cte$). Se suponen conocidos el tamaño inicial de la gota $r_0(t=0)$, las condiciones en el infinito, T_∞ y y_{O_∞} y se hace la hipótesis de que la cinética química es mucho más rápida que los fenómenos de transporte (como en el modelo de Burke-Shumann), por lo que la llama será de espesor nulo y la temperatura en el radio de la llama será T_{ad} . También se consideran conocidas las propiedades de equilibrio y de transporte del fluido, y se usará la aproximación $Pr = Sc = Le = 1$ (compatible con la suposición de $T_{llama} = T_{ad}$).

7. D.B. Spalding, *Fuel* 32, p. 169, 1953.

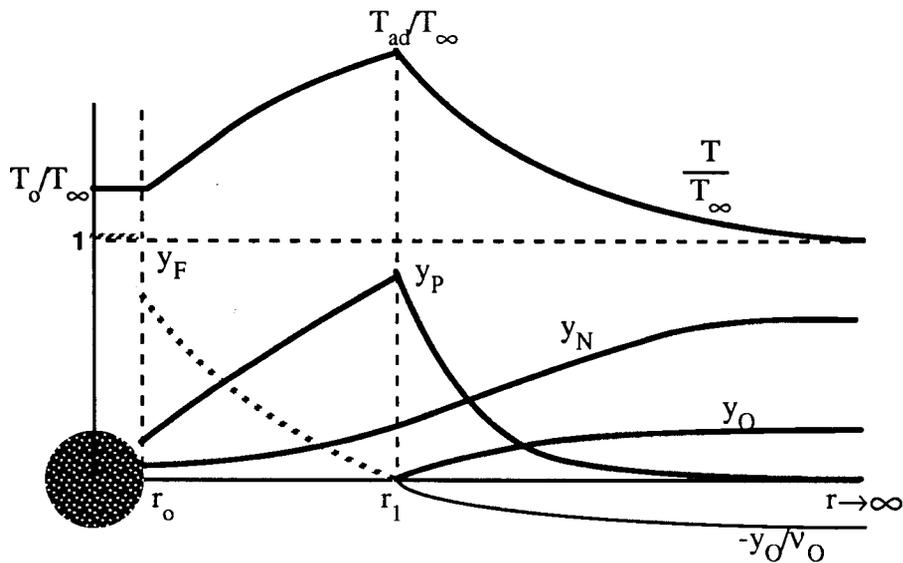


Fig. 16.12. Perfiles de composición y y temperatura T en la combustión de una gota con simetría esférica. La llama de difusión se sitúa en r_1 . Se supone que sólo intervienen cuatro especies (combustible F, oxidante O, productos P y un gas inerte N).

Las incógnitas que se desea despejar son la posición r_1 de la llama y las condiciones en la superficie de la gota: T_0 , y_{F_0} y dr_0/dt . Para ello se va a establecer el balance de oxidante en un radio $r > r_1$ y el balance de energía en un radio $r_0 < r < r_1$.

Hacia adentro de $r > r_1$ debe haber un flujo de oxígeno por difusión, dado por $4\pi r^2 \rho D_i dy_O/dr$, el cual debe compensar el flujo de oxígeno que desaparece por reacción, más el flujo convectivo hacia el exterior en el caso de que se generen en la reacción más gases de los que se consumen ($v_P > v_O$). Si $\dot{m}_F = -4\pi r_0^2 \rho_{liq} dr_0/dt$ es el consumo instantáneo de combustible, el consumo de oxidante será $\dot{m}_F v_O M_O / M_F$ y el flujo convectivo de oxidante hacia afuera será $\dot{m}_F (v_P - v_O) y_O M_m / M_F$, siendo M_m la masa molar de la mezcla. Por tanto, el balance de oxígeno será:

$$4\pi r^2 \rho D_i \frac{dy_O}{dr} = \dot{m}_F v_O \frac{M_O}{M_F} + \dot{m}_F (v_P - v_O) \frac{M_m}{M_F} y_O \quad (16.86)$$

que integrada entre $r=r_1$ y $r \rightarrow \infty$ a $t = cte$ da:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{4\pi \rho D_i M_F}{\dot{m}_F (v_P - v_O) M_m} \ln \left(1 + \frac{v_P - v_O}{v_O} \frac{M_m}{M_O} y_{O_\infty} \right) \quad (16.87)$$

Por otra parte, el balance de flujos de energía en un radio $r_0 < r < r_1$ será:

$$4\pi r^2 k \frac{dT}{dr} = \dot{m}_F [h_{lv} + c_p (T - T_0)] \quad (16.88)$$

que integrada desde r_0 a r_1 da:

$$\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1} = \frac{4\pi k}{\dot{m}_F c_p} \ln \left(1 + \frac{c_p (T_{ad} - T_0)}{h_{lv}} \right) \quad (16.89)$$

Sumando (16.87) y (16.89) para eliminar r_1 , y multiplicando por $\dot{m}_F r_o$ queda:

$$\dot{m}_F = \frac{4\pi k r_o}{c_p} \ln\left(1 + \frac{c_p(T_{ad} - T_o)}{h_{lv}}\right) + \frac{4\pi \rho D_i M_o r_o}{(v_P - v_O) M_m} \ln\left(1 + \frac{v_P - v_O}{v_O} \frac{M_m}{M_O} y_{O_\infty}\right) \quad (16.90)$$

Al sustituir valores típicos de hidrocarburos en (16.90) puede comprobarse que el segundo sumando es mucho menor que el primero, por lo que se puede poner:

$$\dot{m}_F = -4\pi r_o^2 \rho_{liq} \frac{dr_o}{dt} = \frac{4\pi k r_o}{c_p} \ln\left(1 + \frac{c_p(T_{ad} - T_o)}{h_{lv}}\right) \quad (16.91)$$

e integrando desde el instante inicial $t=0$:

$$r_o^2 = r_{o, inicial}^2 - \frac{2k}{\rho_{liq} c_p} \ln\left(1 + \frac{c_p(T_{ad} - T_o)}{h_{lv}}\right) \cdot t \quad (16.92)$$

que enseña que el área disminuye linealmente con el tiempo. Pese a las grandes simplificaciones introducidas, la ecuación (16.92) se ajusta muy bien a los resultados experimentales ($\pm 15\%$). A la constante β en $r_o^2 = r_{o, inicial}^2 - \beta t$ se le llama constante de evaporación, pues mucho antes de los experimentos de combustión ya se sabía que la evaporación de gotas variaba linealmente con su área, (11.35). También es fácil comprobar que el consumo de combustible es directamente proporcional al radio, ya que $\dot{m} = -\rho_{liq} 4\pi r_o^2 dr_o / dt = -\rho_{liq} 2\pi r_o dr_o^2 / dt = \rho_{liq} 2\pi r_o \beta$, lo que permite predecir p.e. el gasto másico necesario para el quemador de esfera cerámica porosa descrito anteriormente.

Sustituyendo (16.91) en (16.87) se despeja el radio en el que se sitúa la llama, r_1 :

$$\frac{r_1}{r_o} = \frac{M_m}{M_F} (v_P - v_O) \frac{\ln\left(1 + \frac{c_p(T_{ad} - T_o)}{h_{lv}}\right)}{\ln\left(1 + \frac{v_P - v_O}{v_O} \frac{M_m}{M_O} y_{O_\infty}\right)} \quad (16.93)$$

donde se ha tenido en cuenta la igualdad de difusividades térmica y másica ($Le=1$).

Sustituyendo valores típicos en (16.93) puede verse que $r_1/r_o \approx 10 \div 100$, y la solución (16.92) podría haberse obtenido aproximadamente de una forma muy sencilla, sin tener en cuenta la combustión, analizando simplemente la evaporación de una gota en una atmósfera inerte de temperatura $T_\infty = T_{ad}$.

Finalmente, conviene señalar que todo este análisis se ha basado en que las propiedades del fluido no varían con la temperatura, habiéndose despreciado incluso las variaciones de densidad al integrar (16.88), por lo que no será válido cuando la presión ambiente sea cercana o superior a la crítica, como ocurre en los motores cohete de combustible líquido y en los motores Diesel.

Llama de premezcla

Se estudia aquí la estructura interna de una llama de premezcla plana en flujo laminar, es decir, el detalle fino de la onda de deflagración que se autopropaga a través de una mezcla combustible en reposo. Se tratará de calcular la velocidad de propagación, el espesor de la onda y los perfiles de temperatura y composición.

Experimentalmente, se pueden conseguir llamas planas estabilizándolas sobre una rejilla o un tapón poroso, pero sólo si la velocidad de la llama es pequeña ($<0,1$ m/s); en ellas es donde mejor se puede estudiar la estructura interna de la llama, sobre todo trabajando a bajas presiones para aumentar su espesor (que puede llegar a unos 10 mm a menos de 10 kPa).

No se estudia aquí la propagación supersónica de una llama de detonación en una premezcla combustible, que se ha descrito en el Cap. 15 y al final del Cap. 5, limitándose aquí a señalar que la velocidad de la onda tiende a coincidir (en régimen estacionario) con la velocidad del sonido en los gases quemados en equilibrio, es decir, $V_{q,B} = \sqrt{\gamma_2 R_2 T_2}$ relativa a esos gases quemados (B=*burnt*), y por tanto, $V_{q,F} = (\rho_2 / \rho_1) \sqrt{\gamma_2 R_2 T_2}$ relativa a los gases frescos, que es como siempre se define la velocidad de la onda; pero como son incógnitas ρ_2 y T_2 , hay que hacer una doble iteración.

En la Fig. 16.13 se presenta un esquema de la estructura interna de una llama de premezcla, destacándose diversas zonas espaciales: A mezcla fresca, B capa de difusión del calor (y algo de hidrógeno atómico), C llama propiamente dicha (zona luminosa) que se divide en una zona de aparición de radicales (C1) y otra de generación de calor (C2), y D zona de gases quemados.

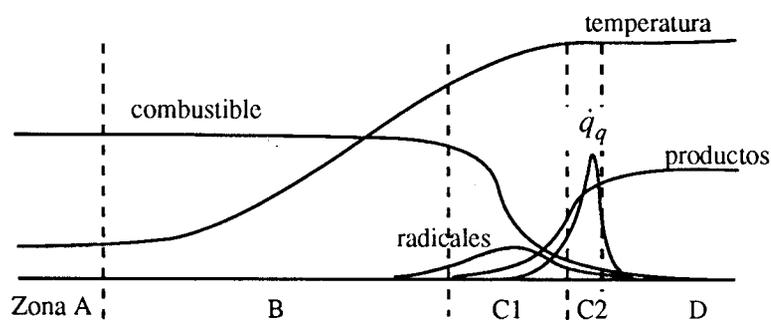


Fig. 16.13. Estructura interna de una llama de premezcla, mostrándose los perfiles de composición, temperatura y deposición de energía térmica \dot{q} .

En ejes relativos a la onda, los gases frescos entran por la zona A, se van calentando en la zona B (de espesor ≈ 1 mm) por conducción de calor corriente arriba de la llama (también se difunde el H, que penetra mucho, y genera algo de HO_2 y empieza la pirólisis del C_nH_m), se siguen calentando en la zona C, alcanzando la temperatura de autoinflamación y reaccionando químicamente, apareciendo multitud de radicales (hasta un 10%) y desprendiéndose la entalpía de reacción en forma de energía térmica ('calor') que dilata y acelera los gases (su velocidad se multiplica por 4 o 6); por D salen los gases ya quemados y en equilibrio químico (salvo que la mezcla sea muy rica, en cuyo caso sigue reaccionando en la zona D).

Suponiendo que el espesor de la zona de reacción (C) es mucho menor que el de la zona de precalentamiento (B), éste se podrá estimar mediante un balance energético sencillo, sin difusión de especies ni reacción química. Este modelo térmico fue propuesto por Mallard y Le Chatelier en 1883⁸.

En ejes ligados a la onda y en régimen estacionario, el balance energético será:

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = -\nabla \cdot \vec{q} \rightarrow \rho v \frac{\partial h}{\partial x} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \rightarrow v \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \left(a \equiv \frac{k}{\rho c_p} \right) \quad (16.94)$$

donde se ha supuesto que no hay gradientes espaciales de presión (en realidad son sólo del 2%), es decir, que el fluido no se acelera (véase (5.31) y (5.32)) y por la misma razón, que no hay efectos viscosos. Llamando V_q a la velocidad de quemado (definida como la de propagación normal de la llama respecto a la mezcla fresca) y L_T al espesor de la capa térmica de la llama, el análisis de órdenes de magnitud de (16.94) indica que $V_q/L_T \approx a/L_T^2$ y por tanto que $V_q L_T \approx a$. La difusividad térmica a se puede aproximar por la del aire, que suele ser el componente mayoritario; en condiciones ambientes, $a = k/(\rho c_p) = 0,025/(1,2 \cdot 1000) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, pero k crece con $T^{1/2}$ y ρ decrece con T , por lo que $a \approx T^{3/2}$ y para una temperatura media de unos 1500 K se llega finalmente a que $V_q L_T \approx 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, lo cual concuerda razonablemente con los valores típicos de $V_q \approx 0,5 \text{ m/s}$ y $L_T \approx 10^{-3} \text{ m}$. Como la velocidad de quemado será proporcional al espesor L_T , y a la velocidad de reacción $\dot{\xi}$, también se concluye que $V_q \approx (a \dot{\xi})^{1/2}$.

La Ec. (16.94) puede integrarse en la forma:

$$\frac{dT'}{T'} = \frac{V_q}{a} dx \rightarrow \frac{T'}{T_o} = \exp \frac{x}{\frac{a}{V_q}} \rightarrow T = T_o + \frac{a}{V_q} T_o \exp \frac{x}{\frac{a}{V_q}} \quad \left(\text{con } T' \equiv \frac{dT}{dx} \right) \quad (16.95)$$

habiendo tomado el origen de distancias ($x=0$) en el punto que correspondería a la separación entre las zonas B y C (Fig. 16.13), que será próxima a la temperatura de autoinflamación de la mezcla fresca, aunque en este caso la mezcla en $x=0$ contendrá radicales y, pese a que su concentración es pequeñísima y no influyen en las propiedades térmicas, sus energías de activación son muy diferentes de las de los gases frescos y su influencia en las propiedades termoquímicas puede ser apreciable.

La relación $V_q L_T \approx a$ también puede servir para estudiar cómo varían estos parámetros con la presión. Por una parte, la relación entre la velocidad de quemado y el espesor de la llama será proporcional a la velocidad de reacción: $V_q/L_T \approx \dot{\xi}$, la cual será proporcional a ρ^{v-1} y por tanto a p^{v-1} . Por otra parte $a = k/(\rho c_p) \approx p^{-1}$, luego de $V_q L_T \approx p^{-1}$ y $V_q/L_T \approx p^{v-1}$ se deduce finalmente que $V_q \approx p^{(v-2)/2}$ y $L_T \approx p^{-v/2}$ y como las reacciones elementales más comunes son las de $v=2$, para este caso la velocidad de la llama no varía apenas con la presión y el espesor de la llama es proporcional a $1/p$ (esto es, al recorrido libre medio de las moléculas). En realidad, para los hidrocarburos, si la velocidad es $V_q \approx 0,5 \text{ m/s}$, su variación con la presión es pequeña (p.e.

8. Mallard, E. y Le Chatelier, H.L., Ann. Mines 4, p. 379, 1883.

para las mezclas metano/aire, la relación de velocidades a 1 MPa y a 0,1 es 0,3), siendo positiva para velocidades mayores y negativa para velocidades menores.

El espesor L_r de la zona de reacción (C) está gobernado por el balance entre la generación de radicales (cinética química) y su evacuación (transporte por difusión). En efecto, de (16.11), (16.14) y (16.16) se deduce:

$$-\rho D_i \frac{d^2 y}{dx^2} = w = M v \frac{\dot{\xi}}{V} = M v \left(\frac{\rho y}{M} \right)^{\nu'} B_a \exp \frac{-T_a}{T} \xrightarrow{\nu=\nu'=1} D_i \frac{1}{L_r^2} \approx B_a \exp \frac{-T_a}{T_{amb}} \quad (16.96)$$

La zona C (Fig. 16.13), cuyo espesor es $\approx 0,1$ mm a presión atmosférica, es la zona de reacción y no está en equilibrio termodinámico (pese a que una molécula sufre unas 10^5 colisiones en esa zona), como es fácil comprender al considerar la emisión luminosa, que es por quimiluminiscencia (emisión debida a la recombinación de radicales, que no corresponde a la ley de Planck); la emisión en las mezclas ricas es debida al C_2 y es verdosa, mientras que en las mezclas pobres es debida al CH y es violácea.

Los radicales aparecen al principio de la zona C (a la temperatura de autoinflamación); las moléculas se descomponen en la zona C1 dando radicales de alta entalpía que se recombinan en la zona C2 para formar los productos con gran liberación térmica (los productos son de baja entalpía). Finalmente, cierta cantidad de radicales salen de la zona C a la D (los de la composición de equilibrio a esa temperatura, aunque a veces salen más, sobre todo en llamas a baja temperatura, donde los tiempos de relajación son mayores).

La falta de equilibrio termodinámico puede comprenderse al considerar los diferentes tiempos de relajación de los diversos procesos que entran en juego. Así, el equilibrio de los modos de traslación (distribución maxwelliana de velocidades) se consigue en apenas 10 colisiones tras una perturbación inicial, mientras que el equilibrio de los modos de rotación molecular necesita unas 10^3 colisiones, el de vibración unas 10^5 colisiones, el de disociación ($[A][B]/[AB]=f(T)$) unas 10^7 colisiones, el de ionización ($[A^+][e^-]/[A]=f(T)$) unas 10^9 colisiones, etc.

En la zona D ya se puede considerar que se ha alcanzado el nuevo equilibrio termodinámico, y, si la llama es grande y se evitan otras fuentes luminosas, se puede observar una tenue emisión rojiza correspondiente a la de cuerpo negro a la temperatura de la llama en las bandas espectrales del H_2O y CO_2 .

Ya se ha razonado por qué la velocidad de deflagración laminar depende poco de la presión. Con la composición, la velocidad es máxima en la estequiometría o para mezclas un poco más ricas, disminuyendo a la mitad o así hacia los límites de ignición (límites de propagación). Si en lugar de nitrógeno se usase He (en la misma proporción que el aire), la velocidad máxima pasa de ser 0,4 m/s a 1,3 m/s. Con la temperatura, la velocidad aumenta (debido al precalentamiento) casi cuadráticamente (p.e. para el metano en aire, $V_q=0,1$ m/s a 100 K, 0,4 m/s a 300 K, 1,6 m/s a 700 K).

Medida de la velocidad de deflagración laminar

Se trata de medir la velocidad normal (perpendicularmente al frente) de la onda respecto a los gases frescos V_q . Para ello se han propuesto varios métodos (Fig. 16.14) que pueden agruparse en:

- llamas fijas (ancladas en mecheros: llama plana, llama bidimensional y llama axilsimétrica)
- llamas móviles (en tubo, en pompa de jabón, en bomba a volumen constante).

En el mechero de llama plana (atribuido a Powling⁹), Fig. 16.14a, se consigue estabilizar una llama de premezcla sobre un disco poroso (con orificios de menos de 1 mm) refrigerado, aunque hay que enfriarlo muy bien para que se establezcan llamas de más de 0,15 m/s de velocidad. Se enciende con gastos mayores, formándose una llama cónica lejos del mechero, y luego se va reduciendo el gasto hasta que se hace plana. Representando la velocidad medida en función del grado de refrigeración y extrapolando a cero se calcula la velocidad normal adiabática.

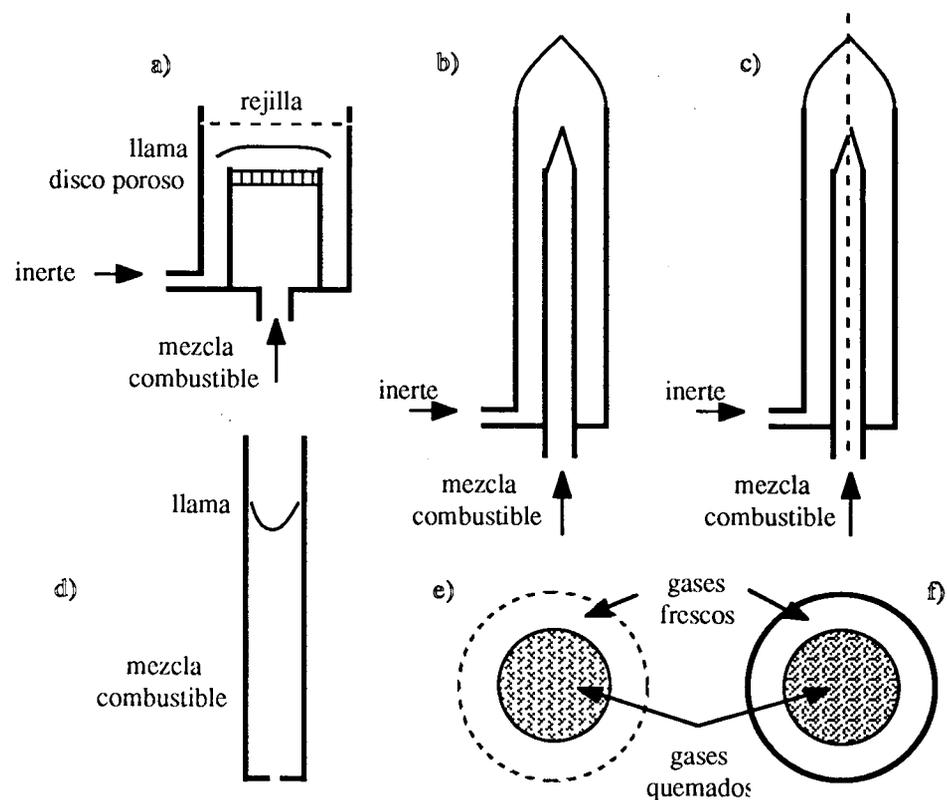


Fig. 16.14. Esquema de procedimientos para la medida de la velocidad de propagación de llamas laminares: a) llama plana, b) llama bidimensional, c) llama axilsimétrica, d) llama hacia abajo en tubo, e) llama en pompa de jabón, f) llama en bomba a volumen constante.

9. Powling, J., Fuel 28, p. 25, 1949.

En el mechero de llama bidimensional (desarrollado por Lewis y von Elbe¹⁰), Fig. 16.14b, se ancla la llama a una ranura de ≈ 1 cm de anchura y unos 10 cm de largo. Mediante una iluminación adecuada se puede visualizar una zona de comportamiento bidimensional lejos de los bordes, y si se controla el perfil de velocidades de salida (parabólico o mejor lineal) puede calcularse la velocidad normal (a partir del gasto volumétrico y el ángulo del 'cono' o triángulo que forma la llama) simplemente como $V_q = V \sin \alpha$, siendo V la velocidad de salida (si el perfil no es constante conviene usar trazadores y medir V en cada punto) y α el semiángulo en el vértice. Si se desea medir en llamas ricas conviene separar la llama de difusión de la de premezcla, como se ha hecho en la Fig. 16.14b, aunque esto complica la instalación.

En el mechero de llama axilsimétrica (el típico mechero de Bunsen), 16.14c, se procede igual que en el de llama bidimensional, pues en realidad éste es una variante de aquél, en la cual la instalación es más sencilla (no hay que tomar precauciones en cuanto a la homogeneidad a lo largo de la ranura, ni hay problemas en los bordes), pero el análisis es algo más complicado porque la llama tiene curvatura (en los dos casos anteriores no tenía) y porque siempre se mira a través de la propia llama, que actúa de lente. El diámetro típico del tubo es de 1 cm, y la incertidumbre en la velocidad suele ser de $\pm 20\%$.

Para la medida en tubo suele usarse la propagación hacia abajo, Fig. 16.14d, ya que la propagación hacia arriba viene muy distorsionada por la flotabilidad de los gases quemados, y en la propagación en tubo horizontal la llama no es axilsimétrica (en todos los casos, el frente es parabólico debido al efecto refrigerante de las paredes, y en el tubo horizontal el vértice de la parábola está por encima del eje del tubo). El diámetro del tubo suele ser de unos 5 cm, e influye algo en la velocidad medida. Por supuesto que la ignición ha de hacerse en el extremo abierto si se quiere medir $V = V_q$ en la referencia ligada al laboratorio (en realidad $V_q = VA_{tubo}/A_{llama}$, siendo V la velocidad aparente, A_{tubo} el área de la sección del tubo y A_{llama} el área de la llama), ya que si se produjese la ignición en el extremo cerrado la velocidad aparente sería $V = V_q T_{ad}/T_{amb}$, debido a la expansión de los gases calientes. En cualquier caso, conviene practicar un pequeño orificio en el extremo cerrado para amortiguar las ondas acústicas de presión que allí se reflejan.

Para la medida en burbuja de jabón, Fig. 16.4e, se hace una pompa de ≈ 1 cm de diámetro insuflando la mezcla combustible en el líquido jabonoso, se introducen dos electrodos en el centro y se provoca la ignición. La velocidad de deflagración normal V_q se puede obtener de la velocidad aparente V como $V_q = VT_{amb}/T_{ad} = V(r_{inicial}/r_{final})^3$, siendo éstos los radios de la pompa de jabón al principio y al final (conviene que la atmósfera exterior sea inerte para que no siga ardiendo).

La medida en bomba a volumen constante, Fig. 16.14f, es similar a la anterior, simplificándose enormemente las condiciones experimentales a cambio de una complicación en el análisis, pues ahora la expansión de los gases quemados está restringida y tiende a comprimir la corona de gases frescos (y éstos a aquéllos). La presión se puede considerar uniforme en cada instante, y su variación con el tiempo (fácilmente medible) permite ya calcular la velocidad de deflagración normal por medio de¹¹:

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

11. Kuo, K.K., "Principles of combustion", John Wiley & Sons, 1986.

$$V_q = \left(\frac{dr}{dp} - \frac{R^3 - r^3}{3\gamma p r^2} \right) \frac{dp}{dt} \quad \text{con} \quad \frac{r^3}{R^3} = 1 - \frac{p_2 - p}{\left(\frac{p}{p_1} \right)^{1/\gamma}} \quad (16.97)$$

aunque a veces se prefiere medir la variación de la presión y el radio de la llama a la vez, por redundancia. En (16.97) R es el radio de la bomba, γ la relación de capacidades térmicas de los gases ($\gamma \approx 1,4$), p_1 la presión inicial (normalmente la ambiente) y p_2 la presión final de la combustión adiabática a volumen constante.

La primera ecuación de (16.97) se obtiene igualando la expansión de la esfera de gases quemados, $4\pi r^2 dr/dt$, con el avance de la llama respecto a los gases frescos parados, $4\pi r^2 V_q$ más el avance debido al retroceso de los gases frescos por la compresión isentrópica (deducida de $dp/p + \gamma dV_F/V_F = 0$).

La segunda ecuación de (16.97) se obtiene planteando las ecuaciones de estado de gas ideal para la esfera quemada y la corona fresca en cada instante y al principio y al final, relacionando las presiones con la fracción de combustible quemado a través del balance energético, donde se supone que todos son gases perfectos de igual capacidad térmica. En la Fig. 16.15 pueden verse algunos resultados experimentales¹².

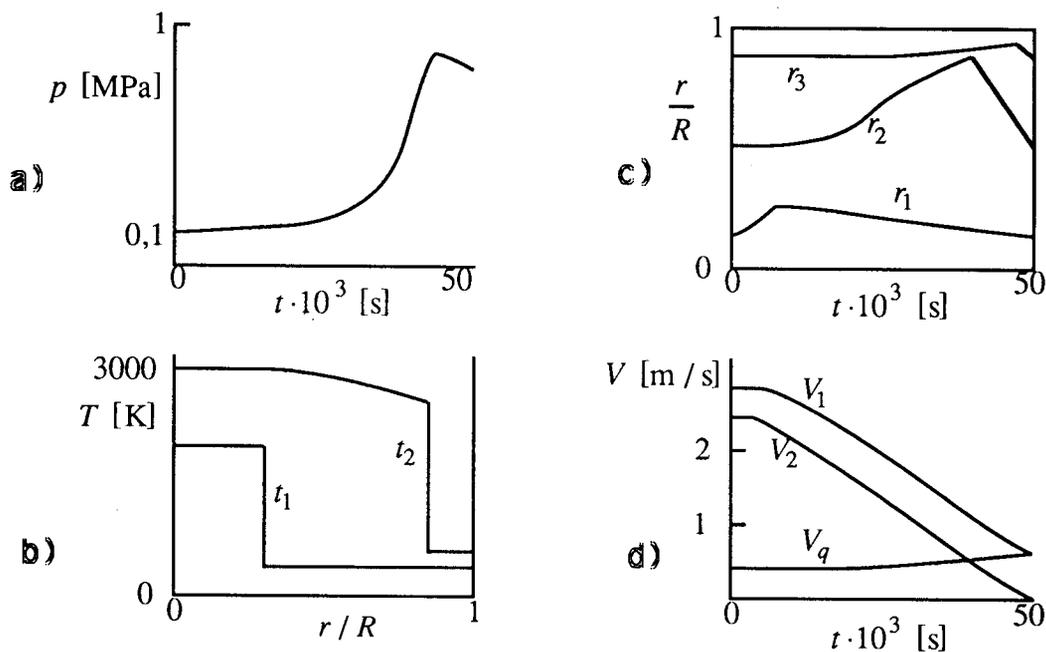


Fig. 16.15. Resultados de un ensayo de combustión en un recipiente esférico de radio $R=80$ mm. a) Variación de la presión interior con el tiempo; b) perfil de temperaturas interiores en dos instantes; c) variación con el tiempo de la posición de tres partículas trazadoras situadas inicialmente a 10%, 50% y 90% del radio; d) variación con el tiempo de la velocidad normal de quemado V_q y de los dos términos que se restan en (16.97) para obtenerla.

12. Takemo, T. y Iijima, T., "Nonsteady flame propagation in closed vessels", Prog. Astronaut. Aeronaut. 76, p. 578-595, 1981.

RECAPITULACION

1. En el capítulo anterior se puede encontrar una descripción fenomenológica de las características de los procesos de combustión y de algunos casos prácticos como la estabilización de llamas. Este capítulo es más básico porque trata de modelizar teóricamente algunas de esas características.
2. En primer lugar se presenta una revisión de los tipos de análisis teóricos que se han desarrollado, centrando el problema en la modelización de la cinética química, que suele ser la hipótesis determinante del tipo de análisis.
3. Se presentan de manera muy sucinta las ecuaciones generales de la evolución local de los sistemas reactantes, pasando a una simplificación muy utilizada en el análisis: el modelo de Shvab-Zel'dovich.
4. Las ligaduras que la Termodinámica del equilibrio impone a los procesos de combustión se vuelven a tratar con más detalle de lo que cabía en un capítulo general sobre Termodinámica de sistemas reactantes (Cap. 9). Los tres aspectos que se consideran son: la composición en el estado de equilibrio, el poder calorífico, y la temperatura de combustión adiabática.
5. Para la modelización de la evolución de los procesos de combustión, se recurre al estudio de la cinética química, que enseña a determinar la velocidad de reacción ξ a partir de un conjunto de reacciones elementales (mecanismo de la reacción) y de la ley de Arrhenius, en la forma:

$$\frac{\xi}{V} = \frac{dc_i}{v_i dt} = \prod c_i^{v_i} B_a \exp \frac{-E_a}{RT}$$

6. Se estudian en detalle dos problemas de combustión dominados por la cinética química, según el modelo de Semenov: el combustor en reposo, y el combustor bien agitado.
7. De los problemas dominados por el transporte de calor y masa y donde los efectos de cinética química son de segundo orden, se presenta el método de Burke-Shumann para analizar las llamas de difusión bidimensional, axilsimétrica y esférica.
8. Finalmente se estudia la llama de premezcla (es decir, la onda de deflagración laminar), donde la cinética química queda acoplada al transporte de calor y masa para definir una velocidad de propagación característica.

PROBLEMAS

Los problemas de combustión completa se han agrupado en el Cap. 15, proponiéndose aquí sólo problemas en los que hay que determinar la composición, así como los problemas más teóricos de combustión controlada por la cinética química, por difusión, y por propagación de onda.

- 16.1. En un combustor se inyecta a razón de un mol de CO y un mol de O₂, a temperatura ambiente, y se provoca la reacción isobárica. Se pide:
- Determinar la constante de equilibrio en función de la temperatura.
 - Calcular la composición y temperatura de salida y el calor transferido, suponiendo que se ha producido 0,1 mol de CO₂.
 - Calcular la composición y temperatura de salida y el calor transferido, suponiendo que se ha producido 0,9 mol de CO₂.
 - Calcular la composición y temperatura de salida en condiciones adiabáticas.
 - Calcular la temperatura adiabática correspondiente a la combustión completa.
- Sol.: a) $\ln K = 104 - 114,4(1 - 298/T)$ con T en kelvin; b) 5% CO₂, 46% CO, 49% O₂, $T = 3980$ K, $Q = 244$ kJ; c) 58% CO₂, 6,5% CO, 35,5% O₂, $T = 2600$ K, $Q = -87$ kJ; d) 43% CO₂, 18% CO, 39% O₂, $T = 2750$ K; e) $T = 3920$ K.
- 16.2. Se hace pasar 10^{-4} kg/s de vapor por un lecho de carbón a presión ambiente, produciéndose CO y H₂. Se pide:
- Composición de salida a 100 °C y a 1000 °C.
 - Calor intercambiado en ambos casos.
 - Consumo de carbón en ambos casos.
- Sol.: a) a 100 °C $x_{H_2O} = 0,99998$, $x_{CO} = 0,00001$, $x_{H_2} = 0,00001$, y a 1000 °C $x_{H_2O} = 0,001$, $x_{CO} = 0,499$, $x_{H_2} = 0,499$; b) $\dot{Q} = -0,03$ W a 100 °C y $\dot{Q} = 980$ W a 1000 °C; c) $\dot{m} = 0,25 \cdot 10^{-6}$ kg/s a 100 °C y $\dot{m} = 8,3 \cdot 10^{-3}$ kg/s a 1000 °C.
- 16.3. En una cámara cerrada y rígida hay inicialmente 1 mol de CO y 2 mol de O₂ a 25 °C y 200 kPa., y se inicia la reacción. Se pide:
- Calcular la presión y temperatura de combustión adiabática y la composición de equilibrio.
 - Sabiendo que al cabo de cierto tiempo la temperatura es de 1200 K, calcular la presión, la composición de equilibrio y el calor intercambiado.
- Sol.: a) $T_{ad} = 2870$ K, $p = 1,63$ MPa, $x_{O_2} = 0,606$, $x_{CO_2} = 0,367$, $x_{CO} = 0,028$; b) $p = 0,67$ MPa, $x_{O_2} = 0,6$, $x_{CO_2} = 0,4$, $x_{CO} = 3 \cdot 10^{-9}$, $Q = -25,5$ kJ/mol.
- 16.4. Calcular la concentración de equilibrio de NO en el aire a 300 K, 1000 K y 3000 K suponiendo que sólo hay N₂, O₂ y NO y que las variaciones de entropía son despreciables, juzgando la bondad de las hipótesis.
- Sol.: A 300 K $x_{NO} = 10^{-15}$, a 1000 K $x_{NO} = 10^{-4}$, y a 3000 K $x_{NO} = 10^{-1}$, pero a 3000 K aparecerán otros compuestos, como NO₂.
- 16.5. Dentro de un recipiente esférico de acero, de 0,5 m de diámetro, sumergido en un baño a 500 K, existe un gas, inicialmente a 150 kPa, cuya velocidad de reacción se modeliza por la ley de Arrhenius con las constantes $T_a = 10^4$ K y $B_a = 10^6$ m³.mol⁻¹.s⁻¹. El coeficiente global de transmisión de calor a través de la pared es 10 W.m⁻².K⁻¹ y la entalpía de reacción -10^5 J.mol⁻¹. Se pide:
- Presión y temperatura del estado crítico de combustión (máxima temperatura de oxidación lenta).
 - Tiempo crítico adiabático y variación de la composición desde el estado inicial al crítico.

- c) Variación de la velocidad de reacción desde el estado inicial al crítico.
 d) Estimar el número de Rayleigh para ver si es importante la convección interior (a partir de $Ra=600$ ya empieza a serlo).
 e) Variación de la temperatura y la composición con el tiempo, e influencia de la transmitancia térmica.

Sol.: a) $\theta_{cr} = 1 + 1/\theta_a = 1,05 \rightarrow T_{cr} = 525$ K, $p = nRT/V \rightarrow p_{cr} = 158$ kPa; b) $\tau_{cr} = \exp(\theta_a)/(\alpha\theta_a) = 3.10^6 \rightarrow t_{cr} = 110$ s; c) $\xi_{cr} / \xi_o = \exp(-\theta_a/\theta_{cr})/\exp(-\theta_a) = 2,6$; d) $Ra = \alpha g \Delta T D^3 / (va) \approx 10^8$; e) en la Fig. P-16.5 se muestra la evolución temporal de la temperatura adimensional, $\theta = T/T_o$, y la función másica de productos combustibles, y , para cuatro valores de la transmitancia térmica: $U^* = 5$ W.m⁻².K⁻¹, $U^*/2$, $U^*/4$ y $U^* = 0$.

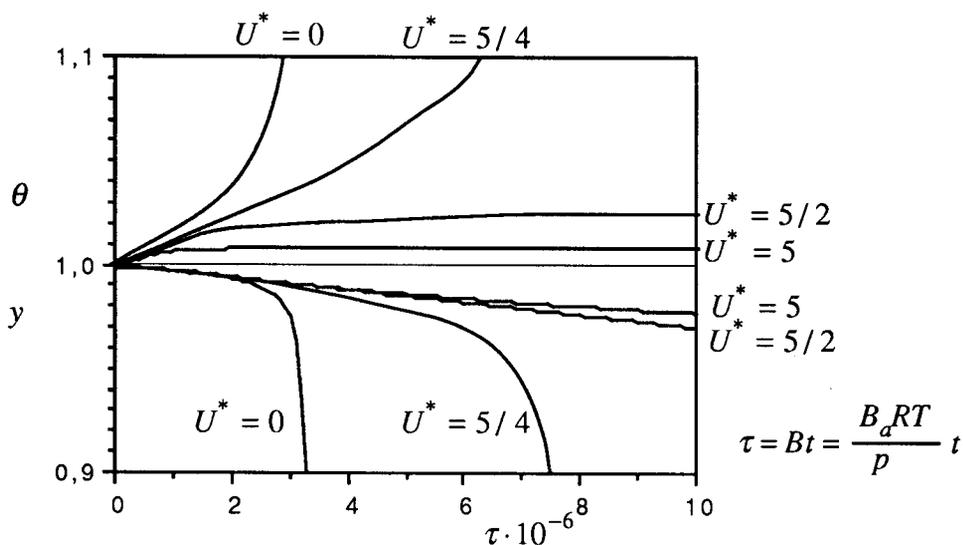


Fig. P-16.5 (U^* en W.m⁻².K⁻¹).

- 16.6. En una atmósfera inerte a 100 kPa y 25 °C, se tiene inicialmente una burbuja de jabón de 1 cm de radio llena de una mezcla combustible de metano y aire en proporción estequiométrica. En un cierto instante se provoca la reacción con una chispa central. Se pide:
- Esquema de la configuración en tres instantes del proceso (inicial, intermedio y final), indicando la nomenclatura que se va a usar para la geometría y las variables termodinámicas.
 - Explicar por qué es de esperar que el radio de la llama varíe linealmente con el tiempo, y hacer un esquema conjunto de la variación del radio de la llama y del radio de la burbuja en función del tiempo, deduciendo una expresión analítica para esta última.
 - Calcular la temperatura de la llama suponiendo combustión completa.
 - Calcular el radio final.
 - Calcular la velocidad observable de la llama y el tiempo que tarda en arder la burbuja, suponiendo que la velocidad de deflagración es de 0,45 m/s.

Sol.: a) $dr_B/dt = V_q(1+T_B/T_F) = cte$; c) $T_{ad} = 2280$ K; d) $r_{B,2} = r_{F,2} = 1,97$ cm; e) $t_2 = 5$ ms.

- 16.7. En un reactor a presión constante se quema metano con oxígeno puro. Se pide:
- Suponiendo combustión estequiométrica y completa, determinar la composición a la salida, el poder calorífico y la temperatura de salida adiabática.
 - Sabiendo que en realidad se quema a razón de 2 moles de metano por cada 3 moles de oxígeno, y suponiendo que todo el hidrógeno se oxida completamente (y el carbono parcialmente), determinar la nueva estequiometría, la composición a la salida, el poder calorífico y la temperatura de salida adiabática.
 - Sabiendo que en los productos aparecen CO₂, CO, H₂O y H₂, y suponiendo que están en equilibrio, determinar el número de reacciones independientes necesarias para modelizar el proceso real, e indicarlas.
 - Determinar las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores en función de la temperatura, aproximándolas por $\ln K = A - B/T$.
 - Plantear el sistema de ecuaciones que permiten determinar la composición, el poder calorífico y la temperatura de equilibrio adiabática en el proceso último, indicando las incógnitas y los datos.

Sol.: a) (vol) 33% CO₂+67% H₂O, PCS=891 kJ/mol, T_{ad}=5700 K; b) (vol) 33% CO₂+67% H₂O, PCS=608 kJ/mol, T_{ad}=4300 K; c) R=C-E=6-3=3, CH₄+2O₂=CO₂+2H₂O, CO+(1/2)O₂=CO₂, CO+H₂O=CO₂+H₂; d)

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2}^2 x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CH}_4} x_{\text{O}_2}} = -0,57 + \frac{96650}{T}$$

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}^{1/2} x_{\text{O}_2}} = -10,4 + \frac{34000}{T}$$

$$\ln \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}} = -5,10 + \frac{4960}{T}$$

e) hay 8 ecuaciones: las tres anteriores, y las cinco siguientes:

$$x_{\text{CH}_4} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} = 1$$

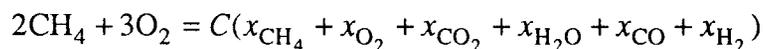
$$\frac{2}{C} = x_{\text{CH}_4} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}}$$

$$\frac{8}{C} = 2x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{H}_2}$$

$$\frac{6}{C} = 2x_{\text{O}_2} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$T = T^\oplus + \frac{394x_{\text{CO}_2} + 111x_{\text{CO}} + 242x_{\text{H}_2\text{O}} - 75\frac{2}{C}}{54x_{\text{CO}_2} + 34x_{\text{CO}} + 47x_{\text{H}_2\text{O}} + 34x_{\text{H}_2}} 10^3$$

donde C es la cantidad total de sustancia producida:



y donde, por sencillez de escritura, se han sustituido los valores de entalpías de formación y capacidades térmicas en la ecuación del balance energético.

16.8. A una cámara adiabática de combustión llega una corriente estacionaria de 0,5 kg/min de octano líquido (C_8H_{18}) a 25 °C y 800 kPa. Se quema con 100% de exceso de aire (21% de O_2 , 79% de N_2), de modo que en los productos se detecta la presencia de CO_2 , O_2 , N_2 , NO y H_2O . A continuación, los productos pasan por una turbina adiabática de la que salen a 950 K y 200 kPa. Calcúlese, sabiendo que la presión y temperatura del ambiente son, respectivamente, 100 kPa y 25 °C:

- La temperatura y la composición de equilibrio de los gases a la salida de la cámara.
- La potencia extraída de la turbina.
- La irreversibilidad del proceso
- Capacidad máxima de trabajo del C_8H_{18} líquido, si la composición del ambiente es: $x_{CO_2} = 0,0003$, $x_{O_2} = 0,2068$, $x_{N_2} = 0,7802$ y $x_{H_2O} = 0,0127$.

Sol.: a) 1500 K, CO_2 : 6,47%, H_2O : 7,29%, O_2 : 10,08%, N_2 : 76,07%, NO : 0,09%; b) 167 kW; c) 598 MJ; d) 5430 MJ.kmol⁻¹.

16.9. Determinar la composición de equilibrio y la temperatura alcanzada en la combustión estequiométrica, adiabática e isobárica de propano en aire y en oxígeno puro, en los siguientes supuestos:

- Suponiendo que sólo aparece CO_2 y H_2O .
- Suponiendo que además aparece CO , H_2 , O_2 y NO .
- Suponiendo que además aparece H , O y OH .

Sol.:

Tabla P-16.9

	En aire			En oxígeno		
	a	b	c	a	b	c
x_{CO_2}	0,1111	0,1003	0,1004	0,4286	0,0896	0,1396
x_{H_2O}	0,1481	0,1439	0,1423	0,5714	0,3182	0,3000
x_{N_2}	0,7407	0,7347	0,7341	---	---	---
x_{CO}		0,0100	0,0099		0,2544	0,1951
x_{H_2}		0,0033	0,0032		0,1404	0,0697
x_{O_2}		0,0055	0,0048		0,1947	0,0984
x_{NO}		0,0022	0,0020		---	---
x_H			0,0035			0,0526
x_O			0,0020			0,0441
x_{OH}			0,0027			0,1005
T [K]	2324	2232	2219	6340	3420	3081

16.10. De medidas de la velocidad de reacción para $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ se ha obtenido la constante de reacción, resultando ser $k = 0,498 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 592 K y $k = 4,743 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 656 K. Se pide:

- Calcular la velocidad de reacción para $c_{NO_2} = 3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Calcular las constantes E_a , T_a y B_a de la ley de Arrhenius.
- Representar la composición en función del tiempo, sabiendo que inicialmente $c_{NO_2} = 3 \text{ mol/m}^3$, $c_{NO} = c_{O_2} = 0$ y que la reacción se hace a $T = 656 \text{ K}$.

Sol.: a) $dc_{NO_2}/dt = -0,009 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ a 592 K y $dc_{NO_2}/dt = -0,085 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ a 656 K; b) $E_a = 0,11 \text{ MJ/mol}$, $T_a = E_a/R = 14000 \text{ K}$, $B_a = 4\cdot 10^3 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; c) Fig. P-16.10.

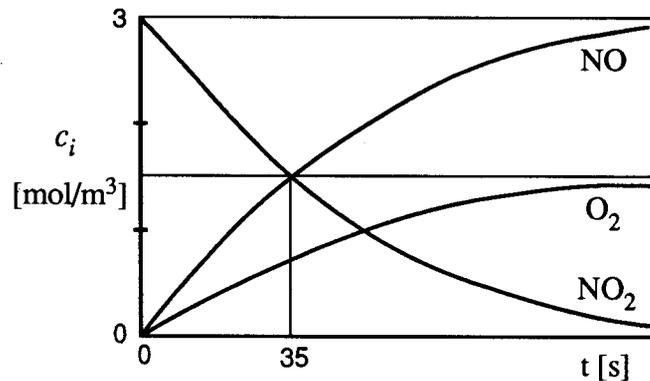


Fig. P-16.10

16.11. Se pretende estudiar la evolución temporal en el proceso de combustión esférica descrito en el problema P-15.27 ($R = 0,4 \text{ m}$, $p_1 = 100 \text{ kPa}$, $T_1 = 293 \text{ K}$, $x_1 = 0,033$). Se pide:

- Indicar qué relación habrá entre la velocidad de deflagración laminar, V_q , y la velocidad aparente de la llama al comienzo y al final de la combustión.
- Relacionar V_q con la velocidad aparente de la llama y el perfil temporal de presiones.
- Relacionar la presión con la posición del frente de llama.
- Variación de la presión con el tiempo cuando $t \rightarrow 0$.
- Despreciando el efecto de la temperatura en V_q y suponiendo $V_q = 0,5 \text{ m/s}$ representar la evolución en función del tiempo y en función de la presión.

Sol.: a) Al principio la relación entre el volumen de gases quemados y el del recipiente es tan pequeña que puede suponerse combustión a $p = cte = 100 \text{ kPa}$ y, por tanto, la llama se moverá con la velocidad V_q respecto a los gases frescos y $V_q(1+T_{B_1}/T_{F_1})$ respecto a los gases quemados, siendo $T_{F_1} = T_1 = 293 \text{ K}$ y habiendo obtenido $T_{B_1} = 2310 \text{ K}$ en el P-15.27 (p.e. si $V_q = 0,5 \text{ m/s}$, la velocidad aparente inicial sería $0,5(1+2310/293) = 4,4 \text{ m/s}$). Al final de la combustión la velocidad aparente será prácticamente V_q (algo mayor porque ahora los gases frescos están a 575 K (P-15.27) en vez de a 293 K), puesto que la velocidad de los gases frescos será despreciable. La variación de la velocidad aparente de la llama se ha esquematizado en la curva V_1 de la Fig. 16-15d; b) Si $r(t)$ es la posición instantánea de la llama, la relación es:

$$4\pi r^2 V_q = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} + \left. \frac{dV_F}{dt} \right|_s = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} - \frac{V_F}{\gamma p} \frac{dp}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} - \frac{4\pi(R^3 - r^3)}{3\gamma p} \frac{dp}{dt}$$

siendo $dV_F/dt|_s$ la variación temporal del volumen de gases frescos V_F por compresión isentrópica debida a la expansión de los gases quemados ($pV_F^\gamma = cte$); c)

$$\left. \begin{aligned} pV_F &= F(n_{B_1} - n_B)RT_F \\ p_1V_o &= Fn_{B_1}RT_1 \end{aligned} \right\} \frac{p}{p_1} \left(1 - \frac{r^3}{R^3} \right) = (1-f) \frac{T_F}{T_1} = \left(1 - \frac{\pi-1}{\pi_2-1} \right) \pi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

siendo $F=1+A = 30,3$ los moles de gases frescos consumidos por mol de combustible, n_B la cantidad de combustible consumido, n_{B_1} la inicial, T_F la temperatura instantánea de los gases frescos, T_1 la inicial, V_o el volumen del recipiente, $f = n_B/n_{B_1}$ la fracción molar de combustible quemado, $\pi \equiv p/p_1$ y $\pi_2 \equiv p_2/p_1$ la relación entre la presión final y la inicial (P-15.27), de donde se despeja:

$$\left(\frac{r}{R}\right)^3 = 1 - \frac{1}{\pi^{1/\gamma}} \frac{\pi_2 - \pi}{\pi_2 - 1}$$

d) Si $t \rightarrow 0$, entonces $dr/dt = V_o(1+T_{B_1}/T_{F_1}) = cte$ (no depende de t) y desarrollando el resultado anterior se obtiene:

$$\frac{r}{R} = \left(1 - \frac{1}{\pi^{1/\gamma}} \frac{\pi_2 - \pi}{\pi_2 - 1}\right)^{1/3} \xrightarrow{\pi \rightarrow 1+\varepsilon} \left[1 - 1 + \delta \left(\frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\pi_2 - 1}\right)\right]^{1/3}$$

de donde se deduce que como r varía linealmente con t , $\delta^{1/3}$ también varía linealmente con t y por tanto δ será proporcional a t^3 ; e) Se integra numéricamente en p desde p_1 hasta p_2 , obteniéndose:

$$\frac{r(p)}{R} = \left(1 - \frac{1}{\pi^{1/\gamma}} \frac{\pi_2 - \pi}{\pi_2 - 1}\right)^{1/3}$$

$$f(p) = \frac{n_B(p)}{n_{B_1}} = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1}$$

$$\frac{T_F(p)}{T_1} = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_B(p)}{T_1} \text{ se despeja de } pV_o = Pn_B RT_B + F(n_{B_1} - n_B)RT_F$$

siendo $P = 32,1$ los moles de productos generados por mol de combustible consumido (P-15.27). $t(p)$ se obtiene por integración de

$$\frac{dt}{dr} = \frac{4\pi r^2 + \frac{4\pi(R^3 - r^3)}{3\gamma p} \frac{dp}{dr}}{4\pi r^2 V_o}$$

donde dp/dr puede obtenerse numéricamente como $\Delta p/[r(p+\Delta p) - r(p)]$. En la Fig. P-16.11a se representa la variación con la presión y en la Fig. P-16.11b la variación con el tiempo. Los valores extremos son $p_2/p_1 = 10,82$, $T_{F_2}/T_1 = 1,97$, $T_{B_1}/T_1 = 7,96$, $T_{B_2}/T_1 = 10,24$ y $t_2 = 0,172$ s.

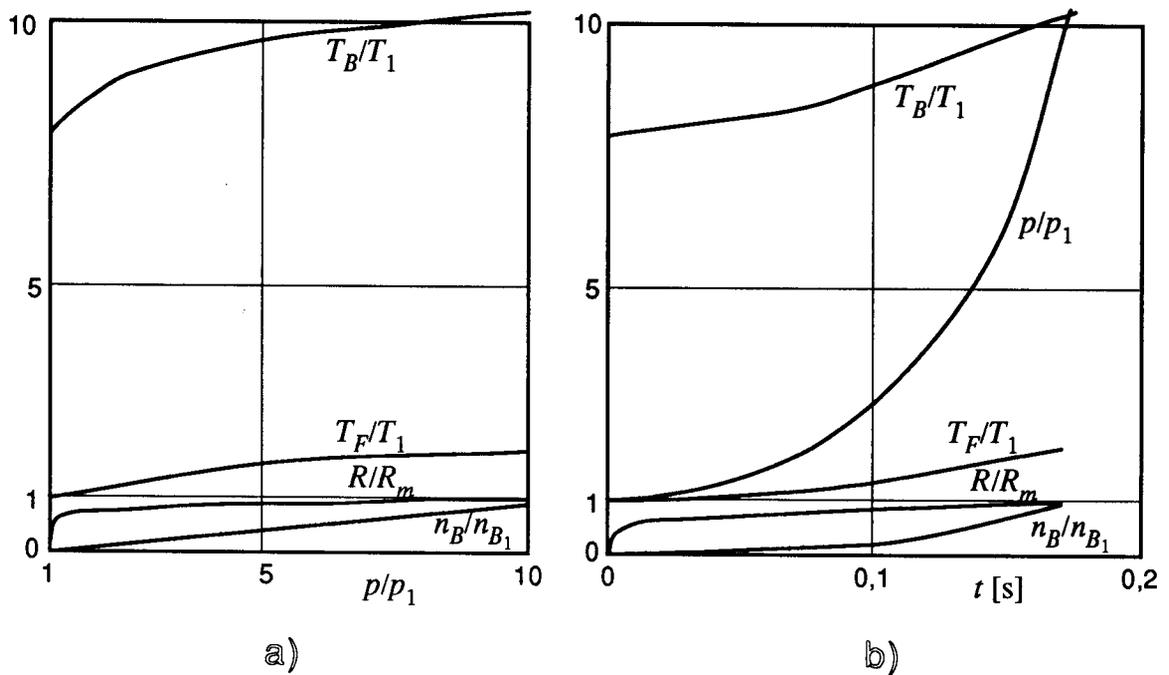


Fig. P-16.11

16.12. Estimar el tamaño crítico de un depósito de fertilizante de nitrato amónico para que se autoinflame en un ambiente a 50 °C, sabiendo que se descompone según una ley de Arrhenius de constantes $T_a=1,6 \cdot 10^4$ K y $B_a=6 \cdot 10^{13}$ s⁻¹. El coeficiente global de transmisión de calor a la atmósfera es 10 W.m⁻².K⁻¹, la entalpía de reacción -380 kJ.mol⁻¹ y la densidad 1750 kg/m³. Calcular también el incremento de temperatura antes de la combustión.

Sol.: $L = 11,2$ m, $T_{cr} = 329,5$ K (en (16.56) $\alpha = 11,8$ y $\beta = 4,8 \cdot 10^{-19}$).

16.13. Considérese la combustión cuasi-estacionaria y esférica de una gota de benceno 3 mm de diámetro en aire. Se pide:

- Poder calorífico y temperatura adiabática.
- Constante de quemado, $\beta \equiv (r^2 - r_{inicial}^2)/t$ (compárese con el valor experimental $(d^2 - d_{inicial}^2)/t = 0,96$ mm²/s).
- Posición relativa de la llama.

Sol.: a) $PCI = 3,136$ MJ/mol_{C₆H₆}, $T_{ad} = 2500$ K; b)

$$\beta = \frac{2k}{\rho_{liq} c_p} \ln \left[1 + \frac{c_p (T_{ad} - T_{eb})}{h_{lv}} \right]$$

con $k = k_o \sqrt{T/T_o} = 0,02 \sqrt{2500/300} \approx 0,06$ W.m⁻¹.K⁻¹, $\rho_{liq} = 879$ kg/m³, $c_p \approx c_{p_{aire}}(2500 \text{ K}) \approx 1300$ J.kg⁻¹.K⁻¹, $T_{eb} = 353$ K, $h_{lv} = 394$ kJ/kg, resultando $\beta = 0,22 \cdot 10^{-6}$ m²/s, o en términos de diámetros, $0,88 \cdot 10^{-6}$ m²/s (un 8% menor del experimental); c) sustituyendo en (16.93) se obtiene $r_{llama}/r_{gota} = 70$.