

162
2 es.



**Universidad Nacional
Autónoma de México**

Facultad de Ingeniería

**TRATAMIENTO DE FLAMAS DIFUSIVAS PRODUCIDAS POR LA
COMBUSTIÓN DE UN HIDROCARBURO**

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO MECÁNICO ELECTRICISTA
(área mecánica)
presenta

Héctor Erik Velasco Saldaña

Director de tesis: Dr. Juan Rubén Varela Ham
Codirector de tesis: Dr. Francisco Solorio Ordaz

México D.F.

Febrero 1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

258226



Universidad Nacional
Autónoma de México

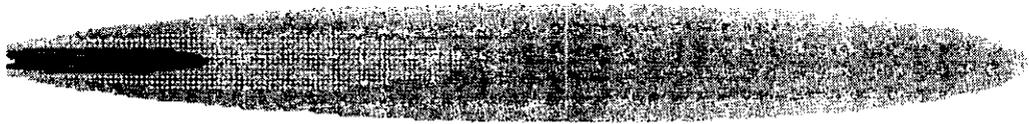


UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

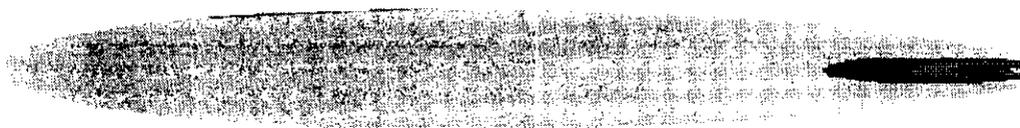
DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**Tratamiento de flamas difusivas producidas
por la combustión de un hidrocarburo**



A mi Mamá y Papá,

Sé que se han esforzado bastante para que llegue a este lugar, y se los he de agradecer toda mi vida, siguiendo siempre adelante en todos los aspectos.

Mamá,

Gracias por comprenderme y ayudarme a entender mi vida, sé que soy muy necio y a veces muy complicado, pero tú has sabido apoyarme siempre para salir adelante.

Papá,

Siempre he de recordar los momentos que has pasado a mi lado para que logre ser quien soy. No te voy a defraudar, voy a ser un gran ingeniero y un hombre de verdad.

A Vane,

Vane has sido siempre la mejor hermana, me has soportado y ayudado en todo, gracias.

A mis tíos Juan y Rosa,

Siempre han estado a mi lado, gracias. Tío, aparte de ser un magnífico director de tesis, eres un magnífico amigo.

A Daniel,

Gracias por ser un primo excepcional.

A todos mis amigos,

En especial a Alejandro y Alfredo, mis grandes cuates de Mini-Baja, con quienes compartí momentos padrísimos en la Universidad.

A Dallana,

Quien siempre ha compartido conmigo las desveladas y desesperaciones del cuarto para el ratito.

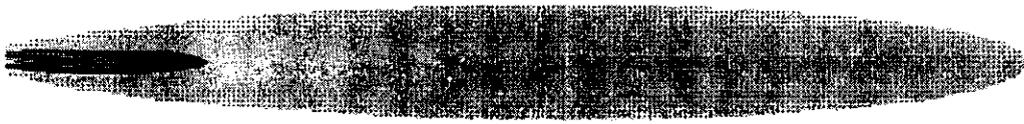
A todos los amigos, familiares y personas que de alguna manera han llegado a entrar en mi corazón, y que me han ayudado en mi formación, no solo como profesionalista, sino como ser humano.

ÍNDICE

1.- Introducción.	11
1.1.- Objetivo.	13
1.2.- Generalidades.	13
1.2.- Combustión de combustibles líquidos.	15
2.- Modelos de flujos en combustión de dos fases.	19
2.1.-Introducción.	21
2.1.1.- Correlaciones.	21
2.1.2.- Modelos balísticos de la gota.	21
2.1.3.- Modelos unidimensionales.	22
2.1.4.- Modelos de reactor agitado.	22
2.1.5.- Modelos de flujo localmente homogéneos.	22
2.2.- Modelos de flujo localmente homogéneo (LHF).	24
2.2.1.- Generalidades	24
2.2.2.- Clasificación de los modelos LHF.	24
2.2.3.- Formulación matemática de los modelos LHF.	25
2.2.3.1.- Hipótesis básicas.	25
2.2.3.2.- Ecuación de estado.	26
2.2.3.3.- Ecuaciones de conservación.	27
2.2.3.3.1.- Ecuación de continuidad.	27
2.2.3.3.2.- Ecuación de momentum.	28
2.2.3.3.3.- Balance de la fracción mezcla.	30
2.2.3.4.- Ecuaciones de transporte en flujo turbulento turbulento.	31
2.2.3.4.1.- Energía cinética turbulenta.	31
2.2.3.4.2.- Ecuaciones para la razón de disipación (ϵ) y el cuadrado de la fluctuación de la fracción mezcla.	32
2.2.3.5.- Condiciones de frontera.	33
2.2.4.- Procedimientos de solución.	33
2.2.5.- Resultados del modelo LHF.	36
2.3.- Aplicación de los resultados del modelo LHF.	41
2.3.1.- Interpolación y ajuste de las curvas de los resultados del modelo LHF.	41
2.3.2.- Algoritmo para generar los perfiles de velocidad y fracción mezcla, usando los resultados del modelo LHF.	42
2.4.- Obtención de los perfiles de velocidad y fracción mezcla.	43
2.5.- Referencias.	46
3.- Cinética química.	47
3.1.- Introducción.	49
3.2.- Generalidades de la cinética química.	51
3.2.1.- Velocidades de reacción y sus dependencias funcionales.	51
3.2.1.1.- Frecuencia de colisión.	52
3.2.1.2.- Ecuación de Arrhenius.	52
3.2.1.3.- Energía de activación.	53

3.2.2.- Velocidades de reacción.	53
3.2.3.- Reacciones químicas de un paso de varios ordenes.	55
3.2.3.1.- Reacciones unimoleculares.	55
3.2.3.2.- Reacciones binarias.	56
3.2.3.3.- Reacciones ternarias.	58
3.2.4.- Reacciones consecutivas.	58
3.2.5.- Reacciones competitivas.	59
3.2.6.- Reacciones reversibles.	60
3.2.6.1.- Reacción reversible unimolecular - unimolecular.	61
3.2.6.2.- Reacción reversible unimolecular - binaria.	53
3.2.6.3.- Reacción reversible binaria - binaria.	63
3.2.7.- Reacciones en cadena.	63
3.2.7.1.- Radicales libres.	63
3.2.8.- Métodos actuales para resolver sistemas complejos de cinética química.	64
3.2.8.1.- Métodos numéricos para la solución de ODEs (sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias).	65
3.3.- Aplicación de la subrutina STIFF por el método de Rosenbrock, a la solución del mecanismo de reacción en la combustión de un hidrocarburo.	67
3.3.1.- Mecanismo de reacción.	67
3.3.2.- Sistema de ecuaciones diferenciales, ODEs.	68
3.3.3.- Aplicación de la subrutina STIFF.	70
3.3.4.- Criterio de flama adiabática aplicado a la obtención de los perfiles de temperatura y concentraciones de las especies.	73
3.4.- Resultados, comparaciones y conclusiones de los perfiles obtenidos.	81
3.4.1.- Perfiles de temperatura.	81
3.4.2.- Perfiles de concentraciones de especies.	82
3.4.3.- Obtención del perfil de temperaturas de la flama.	85
3.5.- Referencias.	87
4.- Tratamiento del spray.	89
4.1.- Introducción.	91
4.2.- Generalidades de la combustión, evaporación y efectos de la convección forzada.	93
4.2.1.- Proceso de combustión en sprays.	93
4.2.2.- Combustión de una sola gota.	93
4.2.2.1.- Teorías de la combustión de una gota suponiendo alrededores estancados.	94
4.2.2.2.- Teorías de estado estacionario.	95
4.2.3.- Convección forzada en una gota de spray.	99
4.3.- Vida de una gota de combustible en una flama difusiva.	105
4.3.1.- Desarrollo del algoritmo.	105
4.3.2.- Aplicación y resultados del algoritmo.	113
4.4.- Aplicación del algoritmo de vida de una gota a todo el spray.	116
4.4.1.- Atomizadores.	116
4.4.2.- Características de la atomización.	117
4.4.3.- Generación y análisis del spray.	119
4.4.4.- Resultados y conclusiones.	122
4.5.- Referencias.	126

5.- Conclusiones.	129
6.- Apéndices y Bibliografía	133
Apéndice A. Programa: Obtención de perfiles de una flama difusiva.	135
Apéndice B. Mecanismo de reacción para la combustión del n-heptano.	139
Apéndice C. Capacidad calorífica a presión constante de las 41 especies que intervienen en el mecanismo de reacción del n-heptano.	145
Apéndice D. Entalpía de formación de las 41 especies que intervienen en el mecanismo de reacción del n-heptano.	148
Apéndice E. Reacción estequiométrica.	151
Apéndice F. Programa: Vida de una gota en una flama difusiva.	153
Apéndice G. Programa: Vida de un spray en una flama difusiva.	155
Bibliografía	161



CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN



I.- Introducción.

1.1 Objetivo.

El objetivo de este trabajo es analizar el proceso de combustión en flamas difusivas y desarrollar un algoritmo para determinar sus parámetros más importantes, usando un hidrocarburo líquido inyectado en forma de spray como combustible.

1.2 Generalidades.

En la actualidad el estudio de la combustión de combustibles líquidos en calderas, hornos industriales, motores diesel, motores de ignición, cohetes, etc. se basa en la simulación numérica del proceso, ya que es más económico y eficiente el uso de la computadora, en lugar de la experimentación. Para el diseño de equipo donde se emplee como fuente de energía el calor producido por la combustión de algún combustible, es necesario conocer el comportamiento de las flamas producidas, conocer sus perfiles de temperaturas, de velocidades, de concentraciones de las especies químicas productos de la combustión, etc.. De aquí nace la necesidad de estudiar y dominar el proceso de combustión, el cual por su complejidad obliga a utilizar diferentes hipótesis y acercamientos al problema.

En este trabajo nos dedicaremos exclusivamente al análisis del proceso de combustión de una flama difusiva, que por lo general es el proceso que se emplea en calderas y hornos industriales.

En la industria se emplea una gran variedad de combustibles que contienen hidrocarburos líquidos, como son el pentano, hexano, heptano, etc., o bien mezclas de estos, como son el diesel, el combustóleo, y las gasolinas. Nosotros solamente haremos el análisis con un solo tipo de combustible, el heptano, ya que hasta la fecha aún no se tienen bien desarrollados los mecanismos de combustión para cualquier tipo de combustible, sobre todo de los combustibles líquidos. En un principio nos planteamos utilizar diesel o alguna gasolina, pero al no encontrar en la bibliografía mecanismos de combustión para ellos, decidimos utilizar el octano, ya que las gasolinas están formadas en un 90% por este hidrocarburo, pero tampoco encontramos mecanismos disponibles, por lo cual tuvimos que emplear el heptano, del cual afortunadamente localizamos un trabajo acerca del desarrollo de su mecanismo de reacción bastante reciente.

En nuestro estudio consideraremos una flama en dos dimensiones con simetría axial y no tomaremos en cuenta los efectos de la turbulencia, debido a la complejidad que estos representan. Por lo cual la flama que estudiaremos estará en estado estacionario y con flujo laminar.

Las variables que nos dan la información más importante acerca de una flama son las siguientes:

- ★ Perfiles de velocidades del flujo.
- ★ Perfiles de fracción mezcla.
- ★ Alcance de la flama.
- ★ Perfiles de temperatura.
- ★ Tazas de evaporación y combustión del spray.
- ★ Alcance del spray.

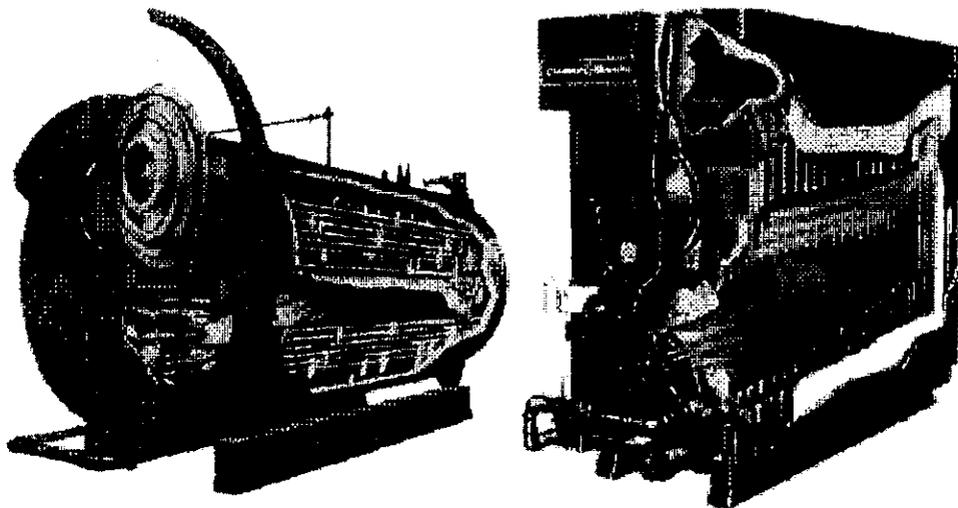
Las tres primeras las calcularemos a partir del modelo de Flujo Localmente Homogéneo (LHF); el perfil de temperaturas lo obtendremos a partir del perfil de fracción mezcla y del análisis de cinética química del combustible; mientras que las tazas de evaporación y combustión del spray, así como su alcance, los obtendremos del tratamiento y simulación de un spray con características determinadas.

El desarrollo de este trabajo lo hemos dividido en tres capítulos; en el primero analizaremos los diversos modelos de combustión para flujo en dos fases y seleccionaremos uno para emplearlo como base de todo nuestro análisis posterior. En el segundo capítulo trataremos todo lo relacionado a la cinética química del combustible, propondremos un mecanismo de reacción y un método para encontrar las temperaturas y concentraciones de diversos compuestos. Y en el tercero estudiaremos la vida de una gota dentro de la flama, para después proceder a generar todo un spray quemándose dentro de la flama.

Es importante señalar que en este trabajo estamos proponiendo una aplicación de diversos modelos desarrollados en el proceso de combustión, al caso particular de la combustión de un spray en una flama difusiva.

En cada capítulo daremos una base teórica del problema, posteriormente presentaremos el desarrollo del algoritmo, y finalmente obtendremos los resultados, perfiles y conclusiones correspondientes.

En esta introducción y antes de comenzar con el desarrollo del primer tema, presentaremos una explicación breve de las características de las flamas difusivas producidas por sprays.



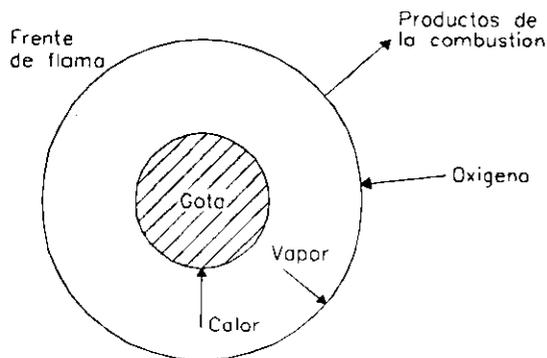
Gráf. 1.1 Calderas de tubos y coraza utilizando flamas difusivas.

1.3 Combustión de combustibles líquidos.

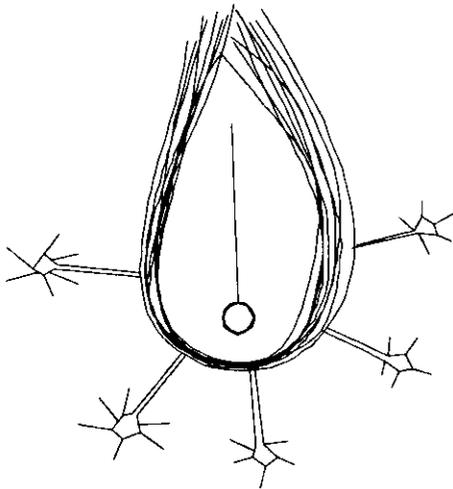
El uso de combustibles líquidos con hidrocarburos y en forma de spray comenzó aproximadamente hace un siglo, cuando se descubrió que la atomización de los combustibles proporcionaba flamas autosostenidas. Al principio, únicamente los hidrocarburos ligeros eran quemados como flamas difusivas con quemadores arcaicos.

En las primeras décadas del siglo, la práctica de la combustión de sprays fue muy común debido a su uso en hornos domésticos e industriales. Sin embargo se hicieron pocos esfuerzos por entender el proceso, considerando la combustión del spray como un análogo de la combustión del carbón.

Esta tendencia cambió con la llegada de las turbinas de gas a la aviación y los cohetes de combustible líquido; iniciando con ello programas muy extensos para la búsqueda e investigación de la combustión de combustibles más ligeros, como turbosina y kerosenos. Lo que provocó que el caso más estudiado fuera el de gotas de combustible líquido volátil en un ambiente oxidante. La gota se evapora y actúa como fuente de vapor de combustible, el cual se quema en los alrededores oxidantes (comúnmente aire), como una flama difusiva alrededor de la gota. El caso clásico de la gota quemándose se presenta en la gráfica (1.2)



Gráf 1.2 Combustión de una gota de combustible volátil.



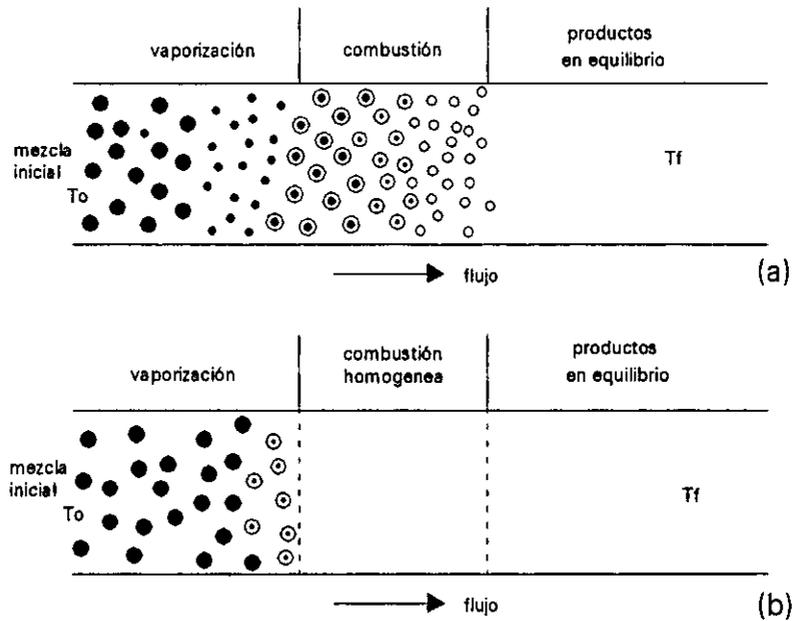
Sin embargo, este caso, sólo representa una forma extrema de combustión: la de combustibles ligeros de hidrocarburos. La otra forma extrema corresponde a la combustión de hidrocarburos pesados, y se ilustra en la gráfica (1.3). En este tipo de combustión, a la etapa inicial de volatilización de los componentes más ligeros sigue la descomposición de las especies de peso molecular mayor que subsecuentemente son quemados por una reacción de combustión heterogénea.

La manera en que el combustible en forma de spray y el aire oxidante se mezclan, determina como procede el fenómeno de la combustión. Pueden ser inyectados ya premezclados, o bien por separado, formando flamas difusivas.

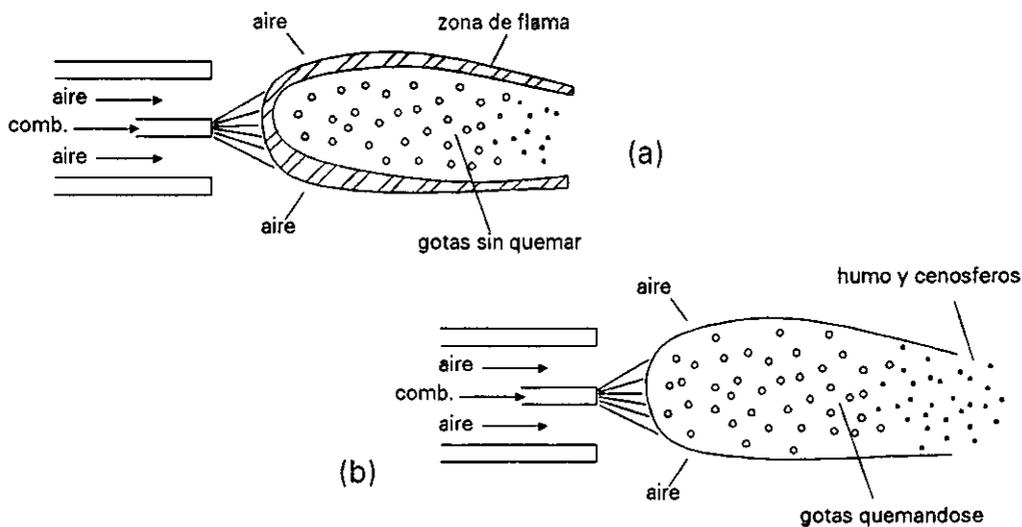
En ambos casos podemos identificar dos categorías: la combustión heterogénea y la combustión homogénea.

Gráf. 1.3 Combustión típica de una gota de un hidrocarburo pesado.

En el caso del spray premezclado, la combustión heterogénea ocurre mediante la combustión independiente de cada gota con su propio frente de flama. Mientras que la combustión homogénea es aquella en que las gotas se evaporan antes de alcanzar a la flama, y el frente de flama es producido por el vapor del combustible y el aire.



Gráf. 1.4 Modelos idealizados para una flama de spray premezclado en una dimensión. (a) Flama heterogénea, en la cual la combustión de las gotas ocurre en la zona de reacción. (b) Flama homogénea, en la cual la evaporación de las gotas ocurre antes de alcanzar la zona de la flama. La mayoría de las flamas están formadas por una combinación de ambos casos.



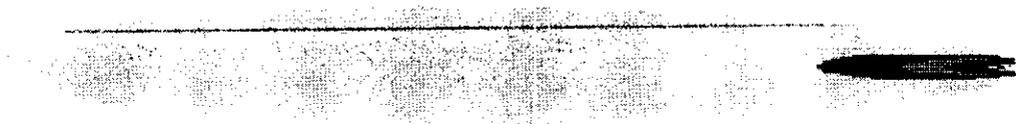
Gráf. 1.5 Modelos idealizados de flamas en las que el aire y el combustible se inyectan por separado (flamas difusivas). (a) Flama homogénea, en la que las gotas de la periferia se evaporan y mantienen a la flama. (b) Flama heterogénea, en la que las gotas se evaporan en el interior de la flama.

En las flamas difusivas, donde el combustible y el aire se inyectan por separado, la combustión homogénea es parecida a la combustión de combustibles gaseosos, las gotas se evaporan antes de alcanzar la zona de flama; mientras que la combustión heterogénea discretiza la combustión de cada gota en la zona de flama. La combustión homogénea es común en sistemas con gotas pequeñas, diámetros menores a $20\ \mu\text{m}$, principalmente en combustibles volátiles. En los sistemas reales, donde generalmente hay una distribución amplia de tamaños de las gotas, ambos modos de combustión ocurren al mismo tiempo.



CAPÍTULO II

MODELOS DE COMBUSTIÓN PARA FLUJO EN DOS FASES



II.- MODELOS DE COMBUSTIÓN PARA FLUJO EN DOS FASES

2.1 Introducción.

En este capítulo vamos a estudiar y analizar los modelos existentes en la actualidad para tratar la combustión de sprays de hidrocarburos; para posteriormente elegir el que se acople mejor a nuestras necesidades, con el objeto de determinar las propiedades y características que se vayan presentando durante el desarrollo de una flama difusiva.

En la literatura se han propuesto diversos modelos basados en hipótesis básicas diferentes y en niveles de sofisticación diversos, desde correlaciones empíricas simples hasta modelos complejos para los reactantes y con turbulencia en dos fases. A continuación, de manera breve describiremos dichos modelos.

2.1.1 Correlaciones..

Varios ingenieros e investigadores han publicado resultados experimentales, correlaciones y expresiones para algunas de las cantidades que interesan en la combustión de sprays, como son: el porcentaje de la evaporación del combustible en función de la presión, temperatura, velocidad del aire, características del inyector, etc.

Estas expresiones y correlaciones están limitadas a un quemador e inyector en específico, por lo cual no las podemos tomar como modelos a seguir, solamente podrán ser útiles como datos iniciales para saber por donde comenzar.

2.1.2 Modelos balísticos de la gota.

En este tipo de modelos, la temperatura del gas ambiente y la velocidad se suponen constantes, mientras que las características del spray están determinadas únicamente por los procesos asociados en forma individual a las gotas. Entre los principales parámetros que se pretenden estudiar con estos modelos se encuentran la posición, velocidad y aceleración que van presentando las gotas en función del tiempo dentro de la flama, así como los efectos de la convección forzada y arrastre.

En nuestro trabajo emplearemos algunos de estos modelos, con el objeto de conocer las características que van presentando las gotas en el desarrollo de la flama, como por ejemplo, su tiempo de vida, sus velocidades de evaporación, etc.. Pero no han de ser considerados como base, ya que solamente los emplearemos colateralmente para determinar algunas propiedades en particular.

2.1.3 Modelos unidimensionales.

En los modelos unidimensionales, las interacciones entre las fases líquida y gaseosa se consideran, pero no así, la difusión de las gotas en flujo turbulento. Estos modelos han sido usados principalmente para motores de cohetes de combustible líquido con sprays muy finos.

Aunque muchos de estos modelos son bastante complejos, envuelven aún una gran cantidad de empirismo. Estos modelos pueden ser útiles para el diseño de algunos parámetros, pero en general no son modelos muy satisfactorios para predecir la mayoría de los procesos en la combustión de un spray.

2.1.4 Modelos de reactor agitado.

Para el diseño de ciertas cámaras de combustión, en el aspecto de la evaporación y combustión de las gotas de combustible, algunos ingenieros han empleado estos modelos. Los cuales simplifican bastante los patrones de recirculación del flujo y varios fenómenos de reacción entre las dos fases son minimizados considerablemente, por considerar que se tratan de reactores "perfectamente agitados". Los modelos de este tipo predicen el comportamiento de algunas variables, como: la eficiencia de combustión, la intensidad de combustión, pérdidas por sobrepresión, ruidos de salida, condiciones de ignición y niveles de transferencia de calor.

Aunque varios diseñadores emplean estos modelos como una herramienta principal, el concepto y aplicación de los reactores agitadores tienen múltiples limitaciones, por lo cual es necesario examinar cuidadosamente su posible aplicación. En nuestro trabajo no vamos a emplear este tipo de modelos, ya que las variables que predicen no son nuestro objetivo principal, aunado a la incertidumbre intrínseca en ellos.

2.1.5 Modelos de flujo localmente homogéneos.

En estos modelos se considera que las fases líquida y gaseosa se encuentran en equilibrio dinámico y termodinámico; es decir, en cada punto del flujo, ambas fases tienen la misma velocidad y temperatura. Este es un modelo limitado a sprays formados por gotas de un tamaño infinitamente pequeño, en el cual el spray es esencialmente equivalente a un chorro de gas, presentando el mismo momentum y condiciones estequiométricas.

Con estos modelos se han hecho muy buenas predicciones de los perfiles de velocidad, temperatura y concentraciones de una flama. A parte de que este tipo de modelos, hacen las consideraciones más lógicas dentro del estudio de la combustión

de sprays, al tomar en cuenta los efectos de las tazas finitas de transporte entre las dos fases.

Nuestro estudio lo hemos de basar en uno de estos modelos, ya que varios de los parámetros que deseamos tratar, como son las velocidades promedio, las temperaturas, las fracciones mezcla y las fracciones masa, son perfectamente predichos por ellos.

2.2 Modelos de Flujo Localmente Homogéneo (LHF).

2.2.1 Generalidades.

La premisa básica de los modelos de Flujo Localmente Homogéneo (LHF), consiste en que los procesos de transporte entre las fases ocurren más rápido que los cambios en el flujo. Esta aproximación requiere que todas las fases tengan una misma velocidad y temperatura, y que la condición de equilibrio termodinámico y químico se mantenga en todos los puntos del flujo. Esto implica, que las aproximaciones LHF deban considerar procesos de mezcla controlados. La fase dispersa debe tener partículas infinitamente pequeñas para que este modelo sea cuantitativamente correcto.

De acuerdo con esta anotación la aplicación de la aproximación LHF es un todo cuestionable para los sprays. Sin embargo, es bien conocido que los sprays y flamas de gas tienen apariencia similar, de manera que el spray se comporta como un fluido en una sola fase, para lo cual la aproximación LHF es adecuada. Entre más fina sea la atomización (diámetros de gota de 10 a 20 μm), mayores similitudes tendrá con la estructura de una flama.

Las tres ventajas principales de los modelos LHF para sprays son:

- ★ Requieren mínima información acerca de las características del inyector, ya que las distribuciones del tamaño de la gota y de velocidades no juegan papel alguno en los cálculos.
- ★ Los cálculos para sprays son esencialmente idénticos a los cálculos para flujos de una sola fase.
- ★ Los modelos LHF requieren mucho menos constantes empíricas que los modelos de flujo separado.

Hasta la fecha la experiencia indica que los modelos LHF proporcionan una primera estimación muy razonable de las características de un proceso en el spray. Las predicciones de los modelos LHF proporcionan un indicativo de los avances en el proceso mejorando la atomización y demás condiciones, antes de experimentar.

2.2.2 Clasificación de los modelos LHF.

Existen diversas clases de modelos LHF para la combustión de sprays; algunos están formulados con enfoques integrales, mientras otros emplean modelos de turbulencia a gran escala, usando mediciones de flujos de gas con o sin combustión.

De acuerdo a Reynolds ¹, además de los modelos integrales, existen dos modelos principales que incluyen la turbulencia: el Modelo de Campo Turbulento (FFM,

por sus siglas en inglés Full Field Modeling) y Simulación de remolinos grandes (LES, por sus siglas en inglés Large Eddy Simulation).

El método FFM usa ecuaciones diferenciales parciales para describir el cambio en ciertas propiedades, mismas que pueden agruparse en dos categorías principales:

- A) Propiedades principales del flujo, como la velocidad, fracción mezcla y temperatura.
- B) Parámetros de turbulencia, como la energía cinética turbulenta k , razón de disipación ε , fluctuación de la fracción mezcla, y componentes del esfuerzo turbulento.

El enfoque LES incluye cálculos contemplando variaciones temporales, con estructuras de tres dimensiones para los flujos turbulentos, aparentemente tienen un gran potencial para resolver incertidumbres en el modelado de turbulencia, pero aún no se encuentra tan bien desarrollado como el modelo FFM, por lo cual nos hemos de basar en este último.

2.2.3 Formulación matemática de los modelos LHF.

2.2.3.1 Hipótesis básicas.

Con el objeto de llegar a una formulación teórica relativamente simple, a continuación se enlistan las principales suposiciones para un modelo LHF.

- ★ Para todas las especies los coeficientes de transporte y calor son los mismos.
- ★ La radiación, la disipación viscosa y la energía cinética se desprecian.
- ★ Las reacciones moleculares son infinitamente rápidas, haciendo que el equilibrio termodinámico local se mantenga.
- ★ El flujo se considera estacionario y con simetría axial.
- ★ Debido a la conveniencia computacional y a la validación del modelo k - ε , la viscosidad turbulenta se puede calcular como:

$$\mu_t = C_\mu \bar{\rho} \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Donde:

- C_μ \equiv Parámetro de turbulencia.
- k \equiv Energía cinética turbulenta.
- ε \equiv Disipación de la energía cinética turbulenta.
- $\bar{\rho}$ \equiv Densidad promedio.

La hipótesis de que los coeficientes de difusión de todas las especies sean iguales determina una similitud entre los componentes de la difusividad molecular y la difusividad turbulenta. Al combinar la hipótesis de equilibrio termodinámico con la hipótesis de que el coeficiente de difusión para todas las especies es el mismo, se encuentra que el estado local de la mezcla es completamente determinado por la presión, la velocidad, la fracción mezcla y la temperatura. Mientras que al unir la

hipótesis de igualdad de los coeficientes de difusión con la hipótesis de que pueden ser despreciadas la radiación, la disipación viscosa y la energía cinética, se obtiene que el estado local de la mezcla es determinado completamente por la presión y fracción mezcla.

2.2.3.2 Ecuación de estado.

De acuerdo con la hipótesis del modelo LHF el sistema formado por los gases y las gotas del spray se comportan como gases ideales; así la relación entre la entalpía, composición, temperatura, densidad y fracción mezcla nos da la ecuación de estado propia del sistema.

Considerando N especies en el flujo, la fracción masa Y para la i ésima especie en la mezcla puede escribirse como:

$$Y_i = Y_{i0}f + Y_{i\infty}(1-f), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.2)$$

donde los subíndices "0" e " ∞ " designan las condiciones de la salida del inyector y del infinito respectivamente, y f es la fracción del líquido en el sistema. Ya que cada especie puede presentarse en estado líquido o gaseoso, tenemos que,

$$Y_i = Y_{fi} + Y_{gi} \quad (2.3)$$

La entalpía de mezcla puede expresarse como:

$$h = h_0f + h_\infty(1-f) \quad (2.4)$$

En términos de la fracción de masa de todas las especies en sus posibles estados, la entalpía, puede ser también escrita como:

$$h = \sum_N (Y_{fi}h_{fi} + Y_{gi}h_{gi}), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.5)$$

La densidad de la mezcla puede ser determinada como:

$$\rho = \sum_N (Y_{fi}v_{fi} + Y_{gi}v_{gi})^{-1}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.6)$$

donde v_{fi} y v_{gi} son los volúmenes parciales específicos de las especies en las fases líquida y gaseosa.

2.2.3.3 Ecuaciones de conservación.

Con la ecuación de estado definida para la mezcla de dos fases, la subsecuente formulación del modelo LHF se reduce a las ecuaciones de conservación, que son idénticas a la de flujo de una sola fase.

Las ecuaciones de conservación que se escriben a continuación están limitadas a casos de flujo en estado estacionario con simetría axial.

2.2.3.3.1 Ecuación de continuidad.

La forma de la ecuación de continuidad es:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \bar{u} + \overline{\rho' u'}) = 0. \quad (2.7)$$

donde $\bar{\rho}$ \bar{u} son la densidad y velocidad promedio en la dirección del flujo y las cantidades con primas representan a las partes fluctuantes de las variables.

Ahora, considerando un análisis del orden de magnitud de las variables en la capa límite, donde el espesor δ es muy pequeño comparado con la distancia axial, suponemos que:

$$X, \bar{u}, \bar{\rho} \sim 0(1), \quad (2.8)$$

$$r \sim 0(\delta), \quad (2.9)$$

La ecuación de continuidad puede expresarse en coordenadas cilíndricas para flujos axialmente simétricos.

$$\overbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\bar{\rho} \bar{u})}^a + \overbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\overline{\rho' u'})}^b + \overbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{\rho} \bar{v})}^c + \overbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \overline{\rho' v'})}^d = 0. \quad (2.10)$$

La aproximación Boussinesq puede emplearse para modelar las correlaciones entre densidad y velocidad que aparecen en los términos de (b) y (d) de la ecuación (2.10), de manera que:

$$-\overline{\rho' u'} = \frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x}, \quad (2.11)$$

$$-\overline{\rho' v'} = \frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r}, \quad (2.12)$$

donde μ_t es la "viscosidad turbulenta" y σ_p es el número de Prandtl/Schmidt para flujo turbulento. Subsecuentemente las ecuaciones (2.11) y (2.12) se sustituyen en la ecuación (2.10), si ahora se aplica el análisis del orden de magnitud usando las ecuaciones (2.8) y (2.9) con $\sigma_p = 1$, tenemos:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\rho u})}_{a} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu_t}{\bar{\rho}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x}\right)}_b + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \bar{\rho} \bar{v})}_c - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\left(r \frac{\mu_t}{\bar{\rho}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r}\right)}_d = 0, \quad (2.13)$$

donde hemos indicado el orden de magnitud de cada término. Para que la ecuación (2.13) no sea trivial, los términos (c) y (d) deben retenerse, esto implica que:

$$\bar{v} \sim 0(\delta) \quad (2.14)$$

$$\mu_t \sim 0(\delta^2) \quad (2.15)$$

Por consiguiente el término (b) en la ecuación (2.13) puede despreciarse con respecto a los otros términos de manera que la ecuación (2.13) se reduce a:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\rho u}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \bar{\rho} \bar{v}^o) = 0, \quad (2.16)$$

$$\bar{\rho} \bar{v}^o = \overline{\rho v} + \overline{\rho' v'}. \quad (2.17)$$

2.2.3.3.2 Ecuación de momentum.

La ecuación para el momentum promedio para flujos con propiedades no uniformes puede expresarse como:

$$\underbrace{\left[\overline{\rho u_j} + \overline{(\rho' u'_j)} \right]}_a \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = (\bar{\rho}_\infty - \bar{\rho}) g_{ai} - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\underbrace{\overline{\rho u'_i u'_j}}_b + \underbrace{\overline{\rho' u'_i u'_j}}_c + \underbrace{\bar{u}_j \overline{\rho' u'_i}}_d \right] \\ + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\underbrace{-\frac{2}{3} \bar{\mu} \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \delta_{ij}}_e + \underbrace{\bar{\mu} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right)}_f - \underbrace{\frac{2}{3} \overline{\mu' \frac{\partial u'_i}{\partial x_j}} \delta_{ij}}_g + \underbrace{\overline{\mu' \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)}}_h \right]. \quad (2.18)$$

Todos los términos que involucran a la viscosidad molecular pueden ser despreciados para un flujo turbulento de chorro libre. Para el caso de un flujo con simetría axial usamos coordenadas cilíndricas y entonces la ecuación de momentum en la dirección axial puede ser expresada como:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}}_a + \underbrace{\overline{\rho v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r}}_b = \underbrace{g_{ax}(\bar{\rho}_\infty - \bar{\rho})}_c - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\rho u' u'})}_d - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \overline{\rho u' v'})}_e \\
 & - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(\bar{u} \overline{\rho' u'})}_f - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \bar{v} \overline{\rho' v'})}_g - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\rho' u' u'})}_h - \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \overline{\rho' u' v'})}_i - \underbrace{\overline{\rho' u'} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}}_j - \underbrace{\overline{\rho' v'} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r}}_k
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

La aproximación de Boussinesq (ecuaciones 2.11 y 2.12), puede ser usada de nueva cuenta para modelar los términos (f), (g), (j), y (k). Gosman et al.² sugieren las siguientes expresiones para los esfuerzos de Reynolds.

$$\overline{\rho u' u'} = -2\mu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \frac{2}{3} \frac{\mu_t}{\bar{\rho}} \bar{u} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x} \tag{2.20}$$

$$\overline{\rho u' v'} = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial x} \right) \tag{2.21}$$

Solamente el primer término de la derecha de la ecuación (2.20) es significativo, así que se simplifica la ecuación. También, es obvio que el primer término de la derecha de la ecuación (2.21) es más grande que el segundo y por consiguiente el segundo puede ser suprimido. Las correlaciones en los términos (h) e (i) en la ecuación (2.19) no pueden ser despreciados, pero en este análisis lo son, debido a la falta de una expresión correcta para la correlación.

Así tenemos que la ecuación (2.19) puede escribirse en forma simplificada y además hemos indicado los ordenes de magnitud en cada uno de los términos, así,

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}}_a \quad \underbrace{\overline{\rho v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r}}_b \quad \underbrace{g_{ax}(\bar{\rho}_\infty - \bar{\rho})}_c \quad \underbrace{2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \right)}_d \quad \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)}_e \\
 & \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{u} \frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x} \right)}_f \quad \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \bar{v} \frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r} \right)}_g \quad \underbrace{\frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x} \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}}_j \quad \underbrace{\frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r}}_k \\
 & \qquad \qquad \qquad \delta^2 \qquad \qquad \qquad \delta \qquad \qquad \qquad \delta^2 \qquad \qquad \qquad 1
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Debido a que los términos (d), (f), y (j) son pequeños comparados con los términos de $\theta(\delta)$ y $\theta(1)$, pueden ser eliminados, y la ecuación se reduce a la forma:

$$\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} + \overline{\rho v} \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mu_t \frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right) = g_{ax} (\bar{\rho}_\infty - \bar{\rho}) \quad (2.23)$$

2.2.3.3.3 Balance de la fracción mezcla.

La ecuación de balance para la fracción mezcla (f) puede ser expresada como:

$$\overbrace{(\overline{\rho u}_j + \overline{\rho' u'_j})}^a \frac{\partial \bar{f}}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overbrace{\overline{\rho u'_j f'}}^b + \overbrace{\overline{\rho' u'_j f'}}^c + \overbrace{\overline{u_j \rho' f'}}^d \right) + \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho D_f \frac{\partial f}{\partial x_j})}^e \quad (2.24)$$

Despreciando el término (e) y poniendo la ecuación en coordenadas cilíndricas para el caso simétrico tenemos:

$$\begin{aligned} \overbrace{\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x}}^a + \overbrace{\overline{\rho v} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r}}^b &= - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\overline{\rho u' f'})}^c - \overbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \overline{\rho v' f'})}^d - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\overline{u \rho' f'})}^e \\ - \overbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \overline{v \rho' f'})}^f - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\overline{\rho' u' f'})}^g &- \overbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \overline{\rho' v' f'})}^h - \overbrace{\overline{\rho' u'} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x}}^i - \overbrace{\overline{\rho' v'} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r}}^j \end{aligned} \quad (2.25)$$

Al igual que en la ecuación de momentum, los términos (g) y (h) se desprecian.

En el trabajo de Gosman et al.² se ha demostrado que el término $\rho' f'$ puede aproximarse por la integral:

$$\overline{\rho' f'} = \int_0^1 \left(\frac{d\rho}{df} \right)_f (f - \bar{f})^2 P(f) df \quad (2.26)$$

donde $P(f)df$ es la probabilidad de encontrar una fracción masa f del fluido entre f y $f+df$. Esta cantidad depende de la distribución inicial de la fracción masa y de la dinámica del spray a lo largo de la flama. En un estudio detallado del problema puede medirse ó bien modelarse como una solución de las ecuaciones que se han planteado.

La aproximación de Boussinesq para una cantidad escalar ϕ puede escribirse como:

$$\overline{\rho\phi'u'} = \frac{-\mu_t}{\sigma_\phi} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x}, \quad (2.27)$$

$$\overline{\rho\phi'v'} = \frac{-\mu_t}{\sigma_\phi} \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial r}, \quad (2.28)$$

la cual puede ser usada para modelar los términos (c) y (d) de la ecuación (2.25), con $\phi = f$. Las ecuaciones (11) y (12) pueden ser usadas para modelar los términos (i) y (j). Por lo cual, puede ser reescrita como sigue:

$$\underbrace{\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x}}_1 + \underbrace{\overline{\rho v} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r}}_1 = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_f} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x} \right)}_{\delta^2} + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_f} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r} \right)}_1 + \underbrace{\frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x}}_{\delta^2} + \underbrace{\frac{\mu_t}{\sigma_\rho} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r}}_1 \quad (2.29)$$

Despreciando los términos de alto orden y combinando los términos (b) y (f), podemos expresar la ecuación (2.29) en la forma:

$$\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{f}}{\partial x} + \overline{\rho v} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_f} \frac{\partial \bar{f}}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.30)$$

2.2.3.4 Ecuaciones de transporte en flujo turbulento.

2.2.3.4.1 Energía cinética turbulenta.

La forma de la ecuación de la energía en flujo turbulento puede ser tratada en una manera similar para obtener al final la siguiente expresión:

$$\overline{\rho u} \frac{\partial \bar{k}}{\partial x} + \overline{\rho v} \frac{\partial \bar{k}}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial \bar{k}}{\partial r} \right) = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - \overline{\rho \varepsilon} \quad (2.31)$$

2.2.3.4.2 Ecuaciones para la razón de disipación (ε) y el cuadrado de la fluctuación de la fracción mezcla.

Para obtener las ecuaciones de balance de la razón de disipación (ε) y del cuadrado de la fluctuación de la fracción mezcla (g), efectuaremos un tratamiento similar al que hemos descrito para las ecuaciones de momentum, así obtenemos que:

$$\bar{\rho}u \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \bar{\rho}v^o \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad (2.32)$$

$$\bar{\rho}u \frac{\partial g}{\partial x} + \bar{\rho}v^o \frac{\partial g}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_g} \frac{\partial g}{\partial r} \right) = C_{g1} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial r} \right)^2 - C_{g2} \bar{\rho} \frac{g\varepsilon}{k}, \quad (2.33)$$

donde $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, C_g y C_{g2} , son cantidades constantes y su valor depende del modelo de turbulencia que se utilice.

Podemos observar que la forma final de todas estas ecuaciones de balance es similar, lo cual nos sugiere definir un operador $D(\phi)$ como sigue, donde $\phi = f, u, k, \varepsilon$ ó g :

$$D(\phi) = \bar{\rho}u \frac{\partial \phi}{\partial x} + \bar{\rho}v^o \frac{\partial \phi}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_\phi} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right). \quad (2.34)$$

Usando este operador las ecuaciones de conservación pueden representarse por:

$$\frac{\partial \bar{\rho}u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{\rho}v^o) = 0, \quad (2.35)$$

$$D(\bar{u}) = g_{\infty} (\rho_{\infty} - \bar{\rho}), \quad (2.36)$$

$$D(\bar{f}) = 0, \quad (2.37)$$

$$D(k) = \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - \bar{\rho} \varepsilon, \quad (2.38)$$

$$D(\varepsilon) = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad (2.39)$$

$$D(g) = C_{g1} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial r} \right)^2 - C_{g2} \bar{\rho} \frac{g\varepsilon}{k}. \quad (2.40)$$

De acuerdo con el modelo las constantes asociadas a la turbulencia tienen asignados los siguientes valores:

$$C_{\mu} = 0.09$$

$$\sigma_{\varepsilon} = 1.3$$

$$C_{\varepsilon_1} = 1.44$$

$$\sigma_{\varepsilon} = 0.7$$

$$C_{g_1} = 2.8$$

$$\sigma_g = 0.7$$

$$\sigma_k = 1.0$$

$$\sigma_{\gamma_1} = 0.7$$

Para flujos de densidad constante, $C_{\varepsilon_2} = C_{g_2} = 1.89$. Para flujos de densidad variable, $C_{\varepsilon_2} = C_{g_2} = 1.84$

2.2.3.5 Condiciones de frontera.

Las condiciones de frontera para esta ecuaciones son:

$$r = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \quad (2.41)$$

$$r = \infty, \quad \phi = 0 \quad (2.42)$$

Además se deben tomar en cuenta las siguiente consideraciones:

- ★ La razón de flujo másico del material inyectado.
- ★ El estado termodinámico y la fuerza con que sale la masa del inyector.
- ★ Distribuciones de k y ε a la salida del inyector.

2.2.4 Procedimientos de solución.

Con el objeto de presentar los métodos de solución de una manera clara, sugerimos la metodología propuesta por Faeth³ para flujos no turbulentos bajo condiciones estacionarias y axiales. Como un primer paso se reescribe las ecuaciones que presentamos en la sección anterior en la forma:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\rho u} \phi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \overline{\rho v} \phi) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\mu_t}{\sigma_{\phi}} \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + S_{\phi} \quad (2.43)$$

Donde la variable ϕ y la fuente que le corresponde S_{ϕ} se enlistan en la tabla (2.1)

ϕ	S_*
1	0
u	$\pm a(\rho_\infty - \bar{\rho})$
k	$\mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - \bar{\rho} \varepsilon$
ε	$\frac{\varepsilon}{k} \left(C_{\varepsilon 1} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial r} \right)^2 - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \varepsilon \right)$
f	0
H	S_{rad}
g	$C_{g1} \mu_t \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial r} \right)^2 - C_{g2} \bar{\rho} \frac{\varepsilon g}{k}$
Y_i	$C_i R_i$

Tabla (2.1)

La variable H representa la entalpía total de la mezcla incluyendo las energías interna, química y cinética.

$$H = \sum Y_i h_i + \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad (2.44)$$

donde

$$h_i = \Delta h_{f,i}^\circ + \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad (2.45)$$

y el término S_{rad} representa la contribución de la radiación al aumento de H. El término R_i en la ecuación para Y_i representa la razón de reacción.

En varias situaciones prácticas, es preferible realizar algunas simplificaciones en las ecuaciones presentadas en la tabla anterior. En la tabla (2.2), tres casos comunes se muestran.

Tabla (2.2)

Suposiciones adicionales	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Flujo adiabático	✓	✓	
Radiación despreciable	✓	✓	
Bajo número de Mach	✓	✓	
Equilibrio químico local	✓		✓

	Ecuaciones de transporte a resolver		
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Variables principales	u, v, w, f	u, v, w, f, Y_i	u, v, w, f, H ecuación de transporte de radiación
Cantidades turbulentas	k, ε , g	k, ε , g	k, ε , g

En el caso 1, se supone la presencia de equilibrio químico local sin transferencia de calor y las ecuaciones de conservación y transporte se resuelven para las siguientes variables:

$$u, v, w, f, k, \varepsilon, g$$

Otras propiedades escalares como ρ , T , Y_i se encuentran por procedimientos estocásticos con la selección de una forma general para el *pdf* de la fracción mezcla. Debido a que la especificación del *pdf* requiere información de g , esta proposición se conoce como "procedimiento $k-\varepsilon-g$ ". Este procedimiento fue inicialmente propuesto por Spalding^{4,5} y subsecuentemente desarrollado y aplicado al estudio de flamas por Lockwood y Naguib⁶. Una vez que se han determinado f , g , k y ε de las ecuaciones gobernantes, el valor promedio de cualquier propiedad escalar θ puede ser determinado por la siguiente integral:

$$\bar{\theta} = \int_0^1 \theta(f) P(f) df \quad (2.46)$$

Para el segundo caso de la tabla (2.2), la hipótesis de equilibrio químico local se elimina, lo cual implica que el estado de la mezcla no sobrepasará la fracción mezcla f . En este caso se deberá resolver la ecuación de transporte para Y_i donde el subíndice nos indica la especie involucrada en la reacción química. A su vez la razón de reacción para Y_i debe especificarse, de manera que la ecuación de transporte pueda resolverse. El modelo de rompimiento de turbulencia de Spalding para reacciones turbulentas, fue desarrollado precisamente para determinar la razón de especies combustibles en la reacción, y puede ser escrita como:

$$R_f = -C_R \bar{\rho} \sqrt{g_{Y_f}} \frac{\varepsilon}{k} \quad (2.47)$$

donde C_R es una constante que tiene un valor de orden de la unidad y g_{Y_f} es el cuadrado de la fluctuación de la fracción mezcla del combustible.

Magnussen y Hjertager⁷ propusieron otra expresión para R_f , la cual ha sido empleada en varios estudios de combustión premezclada en hornos:

$$R_f = \text{Min} \left\{ A \bar{\rho} \bar{Y}_F, A \bar{\rho} \frac{\bar{Y}_{O_2}}{(O/E)_{st}}, A' \frac{\bar{\rho} \bar{Y}_F}{1 + (O/F)_{st}} \right\} \frac{\varepsilon}{k} \quad (2.48)$$

donde $A \approx 4$, $A' \approx 22$ y Min representa el mínimo valor de los parámetros dentro del paréntesis.

Una vez que se ha obtenido la solución de las ecuaciones, los valores promedio de varias variables escalares como T , ρ , Y_i pueden calcularse por procesos estocásticos. Para procesos de no equilibrio químico (razón finita química), es

necesario un parámetro que describa el grado de reacción en adición a la fracción mezcla para la construcción de una fórmula que permita obtener los valores promedio de dichas variables escalares. Loockwood⁸ define el parámetro de reacción como:

$$\eta \equiv \frac{Y_i - Y_{i,u}}{Y_{i,b} - Y_{i,u}}, \quad i = F, O, \text{ ó } P \quad (2.49)$$

donde b y u designan condiciones extremas en combustión y sin ella. Para una reacción química de un sólo paso, η es independiente del número de especies escogidas. Las propiedades locales principales dependen de las fluctuaciones tanto de f como de η .

En el tercer caso de los modelos LHF, el equilibrio químico local es tomado en cuenta pero la radiación de calor es despreciada. Para considerar las pérdidas de calor, la ecuación de la transferencia de calor debe ser resuelta también para obtener el término S_{rad} en la ecuación de la entalpía total.

2.2.5 Resultados del modelo LHF.

Modelos LHF diferentes se han comparado con diversos flujos de dos fases tanto en combustión como sin ella. Los resultados de dichos modelos y de las pruebas experimentales se presentan en las gráficas siguientes, todos presentan características de una flama que pueden ser calculadas por dichos modelos.

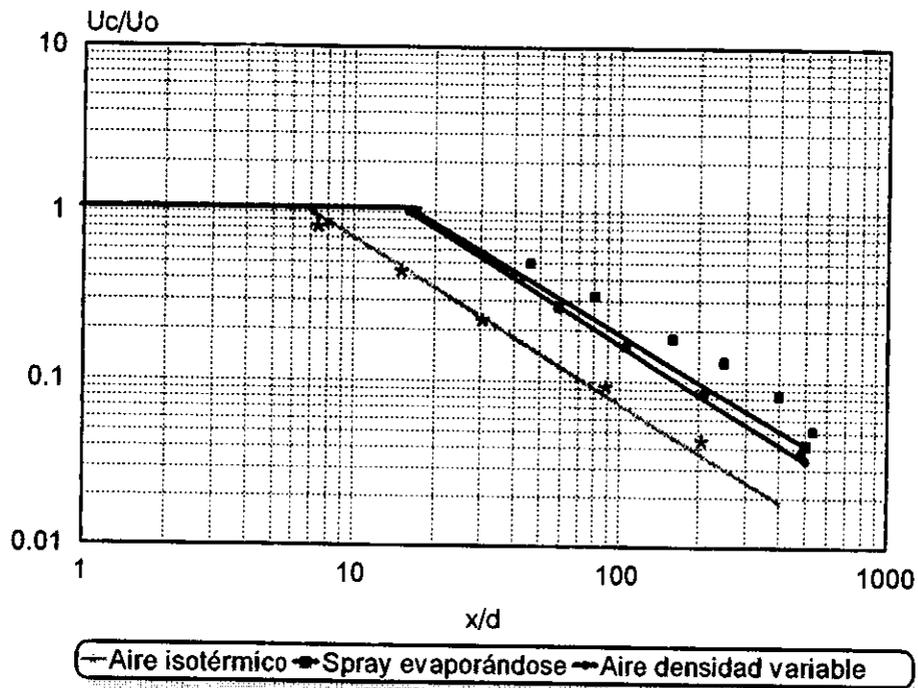
Sumario de los modelos de Flujo Localmente Homogéneos de sprays.

Fecha	Referencia	Configuración del flujo	Modelo	Experimento	Comentarios
1977	Shearer y Faeth ⁹	Simétrico, límite de la capa de combustión	Integral, EQ, parabólico	Combustión de spray atomizado sin swirl en aire estático	Fronteras de spray y flama subestimadas de un 30 a un 50%, estimación pobre de ancho de flujo.
1979	Shearer et al. ¹⁰	Simétrico, límite de la capa de evaporación.	k-e-g, EQP, parabólico	Evaporación de spray atomizado, no swirl en aire estático, SMD=29 μ m, 0.1MPa	Sobreestimación de la razón de desarrollo del proceso, velocidades promedio y fracción mezcla precedidos 30 a 40% debajo de las mediciones cerca del inyector.
1980	Mao et al. ¹¹	Simétrico, límites de la capa de combustión	k-e-g, EQP, parabólico	Combustión de spray atomizado, no swirl en aire estático, SMD=35 μ m, 0.1mpa	Desarrollo del proceso sobrestimado, longitud de la flama subestimada 20%.
1980	Mao et al. ¹²	Simétrico, límites de la capa de combustión	k-e-g, EQP, parabólico	Combustión de spray atomizado, no swirl en aire estático, SMD=30 μ m, 3-9 Mpa	Desarrollo del proceso sobrestimado, longitud de la flama subestimada 20%.

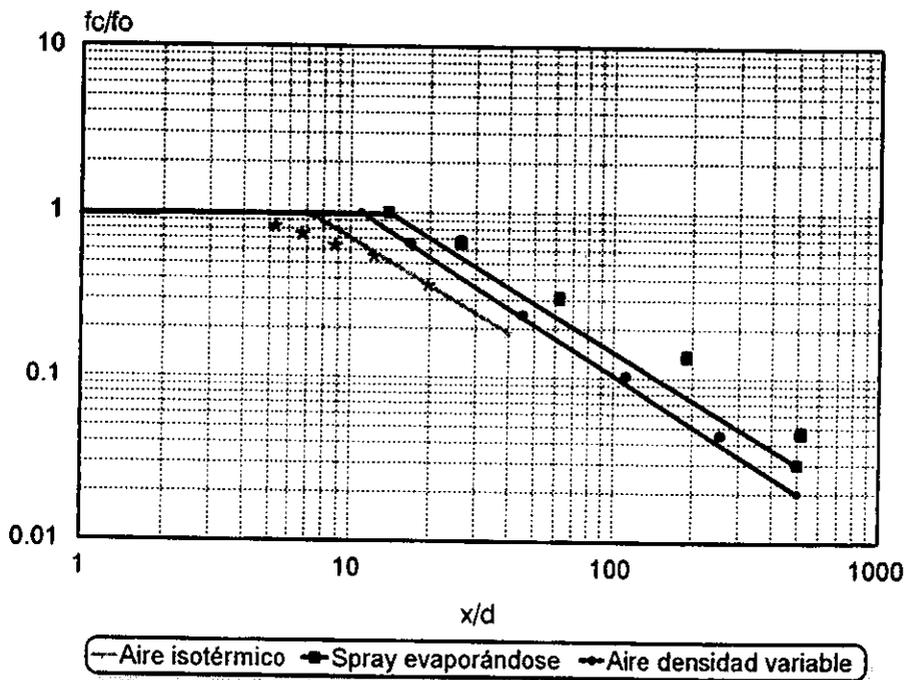
EQ = Equilibrio térmico local

EQP = Equilibrio térmico con función de probabilidad de densidad para propiedades promedio.

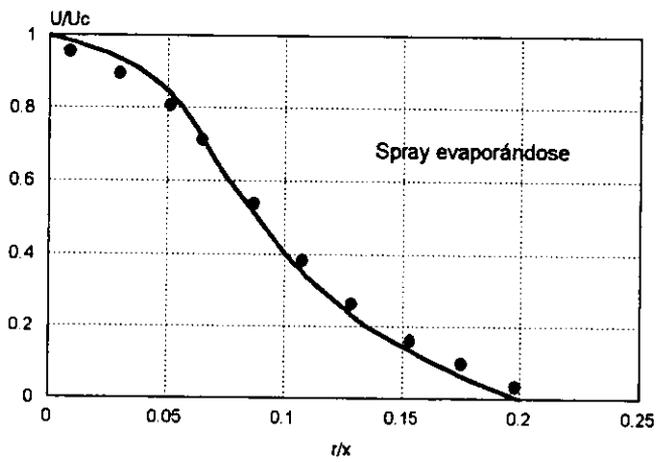
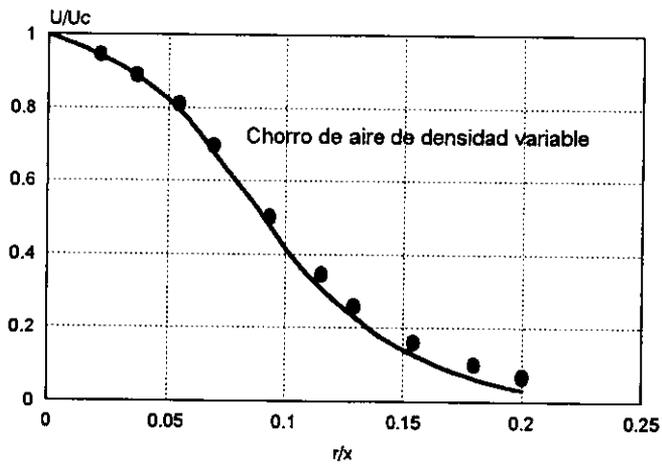
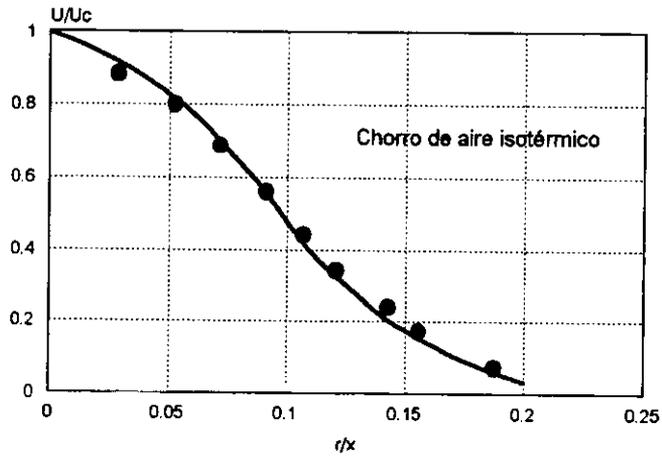
En las gráficas (2.3) y (2.4) se muestra que en los perfiles de u / u_c , y f / f_c coinciden los datos experimentales con los teóricos, y las velocidades axiales y las fracciones mezcla disminuyen a través de la línea de centros, mientras aumenta la distancia axial. Las comparaciones entre u_d/u_0 y f_d/f_0 contra x/d entre la teoría y los datos experimentales son mostrados en las gráficas (2.1) y (2.2), como se observa las velocidades estimadas sobre la línea central son 10 - 20% inferiores que las mediciones experimentales, mientras que la fracción mezcla es un 10% inferior.



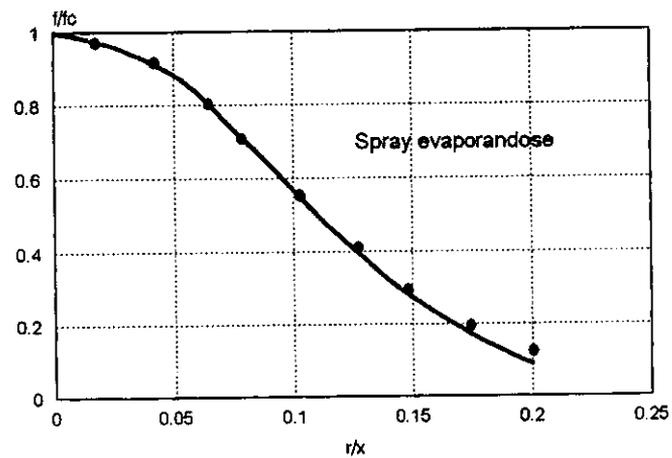
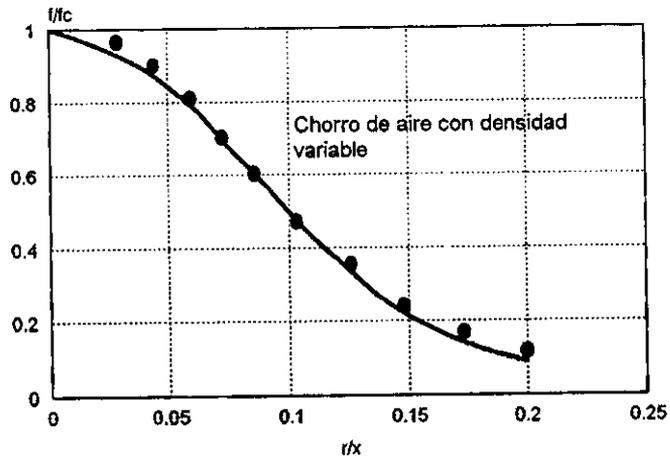
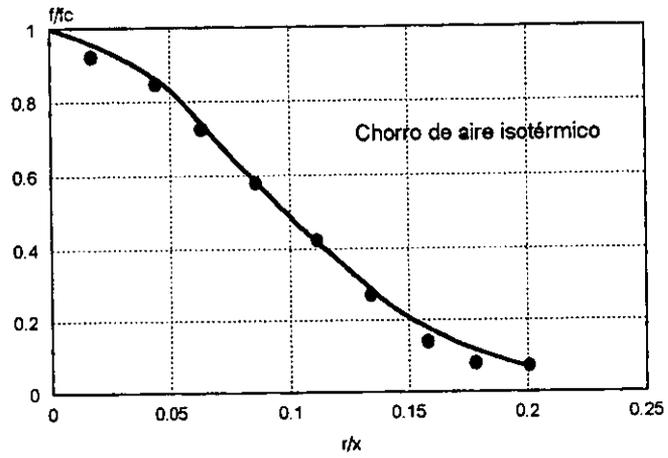
Gráf. 2.1 Cambio de la velocidad axial en la línea de centros.



Gráf. 2.2 Cambio de la fracción mezcla a través de la línea central.



Gráf. 2.3 Perfiles de velocidad radial para chorros de una y dos fases.



Gráf. 2.4 Perfil de fracción mezcla radial en chorros de una y dos fases.

2.3 Aplicación de los resultados del modelo LHF.

Con estas cuatro gráficas, publicadas por Faeth et al.¹⁰, podemos conocer las relaciones necesarias, para establecer los regímenes de velocidades y fracciones mezcla en una flama difusiva, simulando que la flama se trata de un chorro de aire isotérmico, un chorro de aire con densidad variable y un spray evaporándose.

2.3.1 Interpolación y ajuste de las curvas de los resultados del modelo LHF.

Para poder emplear dichas gráficas, las hemos de ajustar a diversas ecuaciones.

En un estudio de Spalding¹³ sobre difusión laminar de chorros de gases en flamas, encontró una expresión que se comporta de manera muy similar a las curvas de las gráficas (2.3) y (2.4) (f / f_c y u / u_c contra r / X). Spalding supuso que se trataba de un chorro de gas que se inyecta de forma paralela al aire oxidante, lo cual permite que se mezclen perfectamente sin que se produzcan reacciones químicas, ni existan flujos transversales y efectos de frontera, también considera una presión constante y que las propiedades del gas son uniformes, como su ρ y μ . Dicha expresión es la siguiente:

$$\frac{u}{u_c} = \frac{f}{f_c} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}\xi^2\right)^2}, \quad (2.50)$$

donde:

$$\xi = C \frac{r}{X}.$$

Para encontrar el valor de C, debemos de realizar una serie de iteraciones sustituyendo valores de r / X , u / u_c y f / f_c , tomados de las gráficas (2.1) y (2.2), resultando que $C = 15$. Por lo cual, dichas curvas las podemos ajustar con la siguiente ecuación:

$$\frac{u}{u_c} = \frac{f}{f_c} = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}\left(15\frac{r}{X}\right)^2\right)^2}. \quad (2.51)$$

Mientras que las curvas de las gráficas (2.3) y (2.4) las podemos ajustar por medio de regresión lineal, cabe observar que dichas curvas no son lineales, pero se han linealizado empleando una escala logarítmica. Obteniendo curvas de la siguiente forma:

$$\frac{u_c}{u_o} = a \left(\frac{X}{d} \right)^b \quad (2.52)$$

donde

$$b = \frac{\log\left[\left(\frac{u_c}{u_o}\right)_2\right] - \log\left[\left(\frac{u_c}{u_o}\right)_1\right]}{\log\left[\left(\frac{X}{d}\right)_2\right] - \log\left[\left(\frac{X}{d}\right)_1\right]}$$

$[u_c / u_o]_1$ y $[X / d]_1$ \equiv valores de un punto 1 de la curva.

$$a = \log^{-1}\left(\left[\frac{u_c}{u_o}\right]_1 - b\left[\frac{X}{d}\right]_1\right)$$

$[u_c / u_o]_2$ y $[X / d]_2$ \equiv valores de un punto 2 de la curva.

Así tenemos que:

	a	b
Chorro de aire isotérmico u_c / u_o	6.76	-0.983
Chorro de aire isotérmico f_c / f_o	8.31	-1.1216
Chorro de aire con densidad variable u_c / u_o	12.78	-0.959
Chorro de aire con densidad variable f_c / f_o	11.42	-1.029
Spray evaporándose u_c / u_o	15.45	-0.989
Spray evaporándose f_c / f_o	13.29	-0.980

Es importante señalar que las ecuaciones f_c / f_o y u_c / u_o contra X / d , no comienzan desde $X / d = 0$, ya que en distancias muy cercanas al inyector, no se tiene la precisión adecuada, por lo cual comienzan aproximadamente desde distancias 10 veces mayores al tamaño del diámetro del inyector, como se puede apreciar en las gráficas (2.1) y (2.2). Por lo cual supondremos que en esas distancias cercanas al inyector $f_c = f_o$ y $u_c = u_o$.

2.3.2 Algoritmo para generar los perfiles de velocidad y fracción mezcla, usando los resultados del modelo LHF.

Empleando las ecuaciones (2.51) y (2.52), podemos generar un algoritmo, que determine de forma gráfica las velocidades y fracciones mezcla que se van presentando en la flama. Este algoritmo posteriormente servirá de base a otros algoritmos en los siguientes capítulos, donde analizaremos otros parámetros, como temperaturas, fracciones masa de cada especie química que intervenga en la reacción de combustión, vida del spray, etc.

El programa de este algoritmo se presenta en el apéndice A.

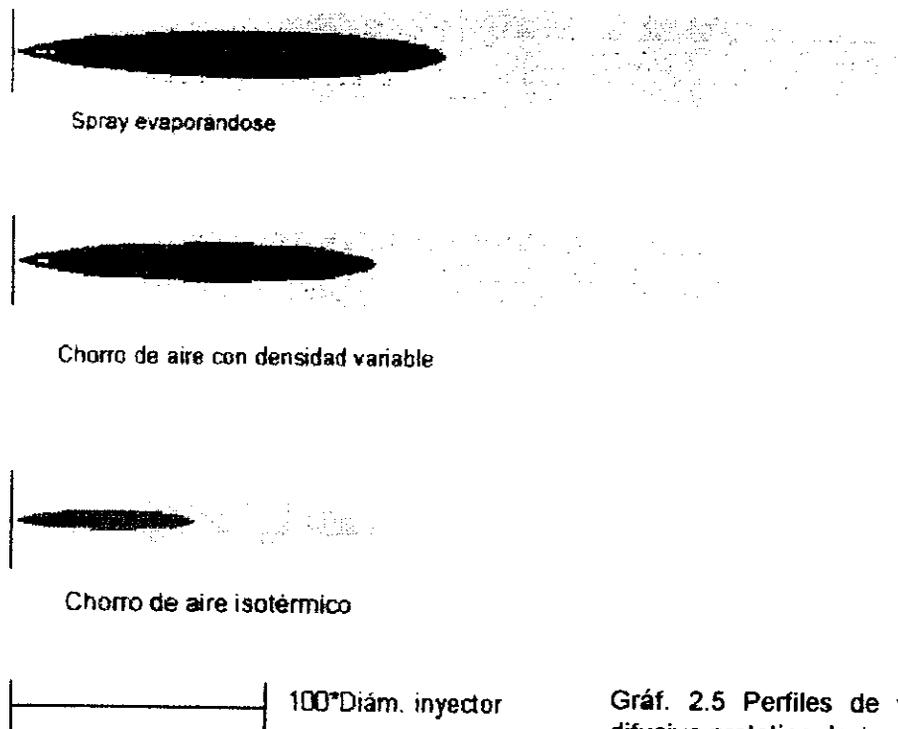
2.4 Obtención de los perfiles de velocidad y fracción mezcla.

A continuación mostramos los perfiles obtenidos usando el algoritmo anterior, considerando que la flama se comporta como un chorro de aire isotérmico, un chorro de aire con densidad variable y como un spray evaporándose.

Los dos únicos datos de entrada que requerimos son el diámetro del inyector y el gasto de aire. A manera de ejemplo emplearemos los siguientes valores, que corresponden a una flama prototipo.

$\phi \equiv 7$ mm (diámetro de la boquilla del inyector)

$G \equiv 1.583$ lt/s (gasto)



Gráf. 2.5 Perfiles de velocidades de una flama difusiva prototipo de $\phi = 7$ mm y $G = 1.583$ lt/s.

Velocidad [m/s]	Aire isotérmico X [cm]	Aire con densidad Variable, X [cm]	Spray evaporándose X [cm]
37.0 – 41.1	5.44	11.14	13.31
32.9 – 37.0	6.13	12.58	15.04
28.8 – 32.9	7.03	14.48	17.41
24.7 – 28.8	8.22	17.01	20.5
20.6 – 24.7	9.89	20.6	24.9
16.45 – 20.6	12.41	25.9	31.6
12.34 – 16.45	16.63	35.0	43.0
8.23 – 12.34	25.1	53.5	66.3
4.11 – 8.23	50.8	110.2	138.9
1.583 – 4.11	101.6	220.2	277.8



Spray evaporándose



Chorro de aire con densidad variable



Chorro de aire isotérmico



100*Diam. inyector

Gráf. 2.5 Perfiles de fracción mezcla de una flama difusiva prototipo de $\phi = 7$ mm y $G = 1.583$ lt/s.

Fracción Mezcla	Aire isotérmico X [cm]	Aire con densidad Variable, X [cm]	Spray evaporándose X [cm]
0.9 - 1.0	5.06	8.27	10.89
0.8 - 0.9	5.62	9.27	12.29
0.7 - 0.8	6.23	10.27	13.69
0.6 - 0.7	7.26	12.27	16.48
0.5 - 0.6	8.54	14.65	19.84
0.4 - 0.5	10.42	18.19	24.9
0.3 - 0.4	12.9	22.9	30.9
0.2 - 0.3	19.30	35.7	50.5
0.1 - 0.2	35.8	70.0	102.3
0.03 - 0.1	104.4	225	349

Como se observa, el chorro de aire con spray evaporándose es el que reporta mayores dimensiones geométricas en la flama, tanto para el perfil de velocidades, como para el perfil de fracción mezcla.

Si consideramos el tamaño de la flama por las velocidades que reporta, encontramos que para este quemador en particular ($\phi = 7$ mm y $G = 1.583$ lt / seg), considerando spray evaporándose, alcanza una longitud aproximadamente de 3.50 m cuando la velocidad final es el 4% de la inicial, y si consideramos el tamaño de la flama de acuerdo al perfil de fracción mezcla, observamos que se obtiene una longitud máxima de 3.49 m cuando la fracción mezcla es igual a 0.03. Por lo cual,

consideraremos que la longitud máxima de una flama difusiva se alcanza cuando la velocidad en la línea central es el 4% de la velocidad de inyección, o bien, cuando se alcanza una fracción mezcla de 0.03.

Cabe señalar que la diferencia en los tamaños geométricos en los perfiles anteriores, para las tres diferentes suposiciones: aire isotérmico, aire con densidad variable y spray evaporándose, se debe a que se trata de casos diferentes de combustión. Las dos primeras, se acoplan correctamente para la combustión de combustibles que son inyectados en forma gaseosa, mientras que la última, es específicamente para cuando se inyecta el combustible en forma de spray, que es el caso de nuestro trabajo.

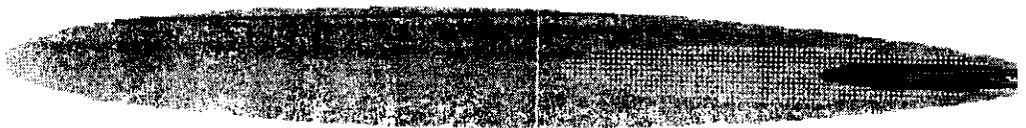
Los datos encontrados en los perfiles de velocidad y fracción mezcla, considerando un chorro de aire con un spray evaporándose, los emplearemos en los capítulos siguientes para poder determinar otros parámetros importantes en una flama difusiva por inyección de spray, como son los perfiles de temperatura, de concentración de especies químicas, de velocidades de evaporación de las gotas del spray, etc..

2.5 Referencias.

- 1.- W.C. Reynolds, **Combustion modeling in reciprocating engines**, Edit. J.N. Mattavi and C.A. Ammann Eds., págs. 41-68, Plenum Press, Nueva York 1980.
- 2.- A.D. Gosman, F.C. Lockwood y S.A. Syod, **Prediction of a horizontal free turbulent diffusion flame**, 16th Symposium International on Combustion, págs. 1543-1555, The Combustion Institute, Pittsburgh 1976.
- 3.- G.M. Faeth, **Evaporation and combustion of sprays**, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 9, págs. 1-76, Pergamon Press, Nueva York 1983.
- 4.- D.B. Spalding, Chem. Engrg. Sci., Vol. 26, 1971.
- 5.- D.B. Spalding, Combust. Sci. Technol., Vol. 13, 1976.
- 6.- F.C. Lockwood y A.S. Naguib, Combustion and Flame, Vol.24, pág. 109, 1975.
- 7.- B.F. Magnussen y B.W. Hjertager, **On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion**, 16th Symposium International on Combustion, págs. 719-729, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1976.
- 8.- F.C. Lockwood, **The modeling of turbulent premixed and diffusion combustion in the computation of engineering flows**, Combustion and Flame, Vol.29, págs. 111-122, 1977.
- 9.- A.J. Shearer y G.M. Faeth, **Combustion of liquid sprays at high pressures**, NASA CR-135210, 1977.
- 10.- A.J. Shearer, H. Tamura y G.M. Faeth, J. Energy, Vol. 4, pág. 271, 1979.
- 11.- C.P. Mao, G.A. Szekely y G.M. Faeth, J. Energy, Vol. 4, pág. 78, 1980.
- 12.- C.P. Mao, Y. Wakamatsu y G.M. Faeth, 18th Symposium International on Combustion, págs. 337-347, The Combustion Institute, Pittsburgh 1981.
- 13.- D.B. Spalding, **Combustion and mass transfer**, primera edición, capítulos 7,9,10, Pergamon Press, Nueva York 1979.



CAPÍTULO III
CINÉTICA QUÍMICA



III.- CINÉTICA QUÍMICA

3.1 Introducción.

La cinética química es la parte de la química que estudia cuantitativamente las velocidades de las reacciones químicas y los factores de las que éstas dependen. Conociendo las velocidades de una reacción, podemos conocer las concentraciones de las especies participantes en función del tiempo, tanto de reactantes, como de productos, al igual que las energías y temperaturas que se van generando en el transcurso de la reacción.

El objetivo de esta parte del trabajo es analizar la combustión de un hidrocarburo, la del heptano, desde el punto de vista de la cinética química; para poder determinar las temperaturas y concentraciones de las especies participantes, primero en términos del tiempo y posteriormente de la fracción mezcla, con el objetivo de acoplarlas al método de Flujo Localmente Homogéneo. Conocer las temperaturas que se van presentando en la vida de una flama, será un paso necesario en el capítulo siguiente, donde estudiaremos la evaporación y combustión de las gotas del spray.

En este capítulo comenzamos presentando brevemente las generalidades de la cinética química, para después presentar el método numérico que empleamos para resolver el mecanismo de reacción de combustión del heptano, en el que participan 41 especies químicas y se forman 266 reacciones, y finalmente presentamos los resultados obtenidos, aplicados a la generación de perfiles de diversos parámetros de una flama, en este caso al perfil de temperaturas y de concentraciones.

Antes de terminar esta breve introducción, es conveniente especificar una clasificación de los tipos de reacciones y ubicar a que categoría pertenecen las reacciones del proceso de combustión.

En términos del estado físico de las sustancias que intervienen en las reacciones químicas, estas pueden ser clasificadas en cuatro diferentes grupos:

- ★ Reacciones en fase gaseosa.
- ★ Reacciones en fase líquida.
- ★ Reacciones en fase sólida.
- ★ Reacciones heterogéneas ocurriendo en la interfase de dos sustancias en diferentes fases.

Las reacciones que estudiaremos, son reacciones en fase gaseosa, ya que la combustión de un hidrocarburo inyectado en forma de spray comienza hasta que las gotas se empiezan a evaporar.

En términos de la velocidad de la reacción, las reacciones químicas pueden ser divididas dentro de dos grupos:

- ★ Explosivas.
- ★ No explosivas.

En el estudio de reacciones explosivas, a parte de involucrar el estudio de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo, también se incluye el estudio del mecanismo de reacción.

La combustión es un proceso rápido, pero no lo suficiente para caer en la clasificación de reacciones explosivas.

3.2 Generalidades de la cinética química.

3.2.1 Velocidades de reacción y sus dependencias funcionales.

Todas las reacciones químicas se llevan a cabo con una velocidad definida, dependiendo de las condiciones del sistema, entre las más importantes se encuentran:

- ★ Concentraciones de las especies químicas.
- ★ Temperatura.
- ★ Presión.
- ★ Presencia de catalizadores o inhibidores.
- ★ Efectos radiativos.

Las velocidades de reacción pueden ser expresadas en términos de la concentración de cualquier reactivo, como la velocidad de decremento o aumento de la concentración de dicho reactivo (la razón con la cual se va consumiendo dicho reactivo). También pueden ser expresados en términos de la concentración de algún producto. La unidad más convencional para la velocidad de reacción es mol / m³ s.

Una reacción química de un sólo paso puede representarse por la ecuación estequiométrica siguiente:



donde ν_i' son los coeficientes estequiométricos de los reactivos, ν_i'' los coeficientes estequiométricos de los productos, M la especificación arbitraria de la especie química, y N el número total de los componentes involucrados. Si una especie representada por M_i , no aparece como un reactivo, entonces $\nu_i' = 0$; si la especie no aparece como un producto, entonces $\nu_i'' = 0$.

El significado de la ecuación (3.1) podemos ilustrarlo mediante la reacción entre dos átomos de hidrógeno en la presencia de un tercer átomo de hidrógeno para formar una molécula de hidrógeno y un átomo de hidrógeno con ganancia de energía.



donde: $N=2$,
 $M_1 = H$, $M_2 = H_2$
 $\nu_1' = 3$, $\nu_2' = 0$
 $\nu_1'' = 1$, $\nu_2'' = 1$

La ley de acción de masas, la cual ha sido confirmada en numerosos experimentos, estipula que las velocidades de decremento de las especies químicas es proporcional a la concentración de los productos de las especies químicas reactivas, elevadas a una potencia igual al coeficiente estequiométrico. Así la velocidad de la reacción es dada por:

$$RR = k \prod_{i=1}^N (C_{M_i})^{v_i} \quad (3.3)$$

donde k es la constante de proporcionalidad llamada **constante de velocidad de reacción específica**. Para una reacción química dada, k es independiente de las concentraciones C_{mi} y dependiente únicamente de la temperatura. En general, k es expresada como:

$$k = BT^\alpha \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T}\right) \quad (3.4)$$

donde BT^α representa la frecuencia de colisión y el término exponencial es el factor de Boltzmann, que representa la fracción de colisión que tiene una energía mayor a la energía de activación E_a . Los valores de B , α y E_a están basados en la naturaleza de las reacciones elementales. R_u es la constante universal de los gases.

3.2.1.1 Frecuencia de colisión.

La frecuencia de colisión se refiere a la colisión entre las moléculas de las especies reactivas en la reacción química, para lo cual se debe de considerar el radio de dichas moléculas y la concentración de ellas. Así la frecuencia de colisión es igual a:

$$Z = \sigma_{BC}^2 \left(\frac{8\pi KT}{\mu}\right)^{1/2} C_B C_C \quad (3.5)$$

donde K es la constante de Boltzmann, μ es la masa reducida de moléculas de las especies B y C,

$$\mu = \frac{m_B m_C}{(m_B + m_C)} \quad (3.6)$$

σ_{BC} es el radio de colisión de las especies B y C, C_B y C_C las concentraciones de las especies A y B, y m_B y m_C son las masas moleculares.

3.2.1.2 Ecuación de Arrhenius.

Svante Arrhenius (1859-1927) postuló que únicamente las moléculas que tuvieran una energía superior a la energía de activación E_a , reaccionarían, formando así los productos de una reacción. Arrhenius fue el primero (1889) en introducir el factor de Boltzmann $\exp(-E_a / R_u T)$ para calcular las velocidades de las reacciones químicas, por lo cual, la siguiente ecuación es llamada **la ley de Arrhenius**.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (3.7)$$

aquí, la A incluye los efectos de los términos de la colisión, el factor asociado con la colindancia de las moléculas y una ligera dependencia de la temperatura. El parámetro A corresponde a BT^α en la ecuación (3.4).

3.2.1.3 Energía de activación.

La energía de activación es la energía requerida para que la reacción ocurra; es decir, es la energía requerida para que los reactivos superen la barrera de energía con el objeto de que la reacción comience. La energía de activación es generalmente recuperada por el calor desprendido por los procesos de la reacción.

3.2.2 Velocidades de reacción.

Los únicos resultados observables en una reacción química son las velocidades netas de los cambios de los componentes químicos. Es claro que para las ecuaciones (3.1) y (3.3) la velocidad neta de producción de M_i es:

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = (v_i'' - v_i')RR = (v_i'' - v_i')k_f \prod_{i=1}^N C_{M_i}^{v_i'} \quad (3.8)$$

Ya que las especies M_i pueden aparecer en ambos lados de la ecuación (3.1) con diferentes valores para v_i'' y v_i' , la velocidad de reacción queda multiplicada en la ecuación anterior por $v_i'' - v_i'$.

El resultado de aplicar la ecuación (3.8) a la reacción (3.2) es:

$$\frac{dC_H}{dt} = (1-3)k_f C_H^3 = -2k_f C_H^3$$

y

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = (1-0)k_f C_H^3 = k_f C_H^3$$

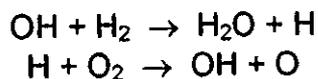
teniendo que dC_H / dt representa la velocidad de la reacción, ya que el agotamiento de H es dos veces más rápido que la velocidad de formación de H_2 .

El proceso representado por la ecuación (3.1) se dice que es del orden v_i' , con respecto a M_i . El orden total de la reacción es:

$$m = \sum_{i=1}^N v_i' \quad (3.9)$$

Es decir, el orden total de la reacción es igual a la suma de los exponentes en las concentraciones de los reactivos. Así la reacción (3.2) es de tercer orden con respecto a H y de cero con respecto a H₂, y tiene un orden total de tres.

La ley de acción de masas, como fue expresada en la ecuación (3.8), puede ser aplicada en una manera significativa únicamente a pasos de reacciones elementales, los cuales describen el mecanismo de reacción correcto. Estudios detallados han mostrado que para la obtención de H₂O a partir de H₂ y O₂, involucra, entre otras tantas, los pasos elementales de reacción:



La ley de la acción de la masa ha de ser aplicada a cada paso.

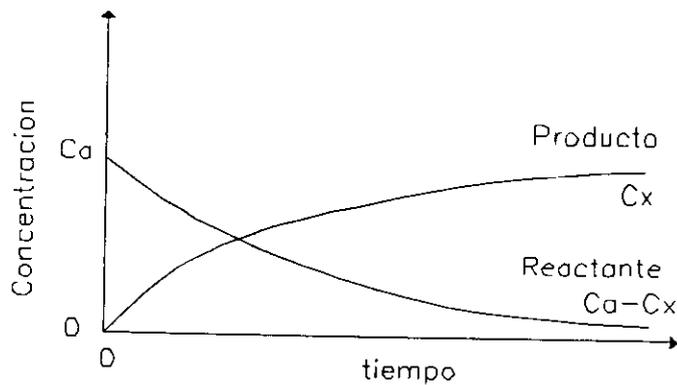
Los coeficientes estequiométricos para las reacciones elementales dan información acerca del número de moles reactivos, pero no acerca de los pesos o volúmenes que se encuentran cambiando. Si utilizamos el centímetro cúbico como la unidad de volumen, tendremos que las unidades de la constante de velocidad k_f estarán en:

$$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{seg}} \frac{1}{(\text{mol} / \text{cm}^3)^m} = \text{mol}^{1-m} \text{cm}^{3m-3} \text{seg}^{-1}$$

Así, para una reacción unimolecular, k_f es una frecuencia.

Experimentalmente, E_a se encuentra graficando los valores medidos de $\ln k$ contra $1/T$ y calculando la pendiente de la línea recta que mejor se acople a través de todos los puntos (pendiente = $-E_a / R_u$).

En el estudio de la cinética de una reacción, no existe forma de medir las velocidades directamente; normalmente la concentración de un reactante o producto se determina a tiempos diferentes. Como se muestra en la gráfica (3.1), una curva suave se obtendrá si la concentración se gráfica contra el tiempo. Para cualquier tiempo dado, la velocidad de la reacción es dada por la pendiente ($-d(C_a - C_x)/dt$) de la concentración instantánea del reactante ($C_a - C_x$), o por la velocidad de generación de las especies como productos (dC_x/dt). En particular, la pendiente inicial con $t = 0$, da la velocidad de la reacción correspondiente a la concentración con la cual el experimento fue iniciado. Otro método bastante empleado involucra el uso de expresiones que relacionan la concentración con el tiempo de reacción para varios ordenes. Algunas de las expresiones más importantes serán analizadas en la siguiente sección.

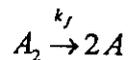


Gráf. 3.1 Gráfica del tiempo contra las variaciones de reactante y producto en términos de C_x , representando la porción de reactante consumido en la reacción química.

3.2.3 Reacciones químicas de un paso de varios ordenes.

3.2.3.1 Reacciones unimoleculares

La ley de velocidad para una reacción unimolecular o de primer orden del tipo:



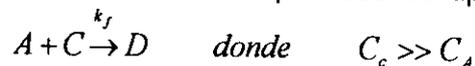
es

$$\frac{dC_A}{dt} = 2k_f C_{A_2} = -2 \frac{dC_{A_2}}{dt} \quad (3.10)$$

Separando las variables e integrando desde un tiempo igual a cero hasta t , tenemos que:

$$\begin{aligned} -\ln C_{A_2} \Big|_{C_{A_2,t}}^{C_{A_2,0}} &= k_f (t - 0) \\ \ln \left(\frac{C_{A_2,0}}{C_{A_2,t}} \right) &= k_f t \end{aligned} \quad (3.11)$$

obteniendo la concentración de A_2 como función aparte del tiempo. La ecuación (3.10) también la podemos aplicar formalmente a un proceso del tipo:



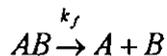
Ya que $C_c \gg C_A$, la expresión de la velocidad la podemos dar como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_D}{dt} = -k_f C_A C_c = k' C_A \quad (3.12)$$

donde k' es una nueva constante específica de velocidad, la cual puede ser formulada debido a que la concentración de C es casi constante (i.e., $C_c = \text{constante}$). La descomposición de A_2 es una reacción unimolecular, la cual pertenece a la cinética de

primer orden, y la reacción $A + C \rightarrow D$ es una reacción bimolecular, obedeciendo también a la cinética de primer orden. Así, todas las reacciones unimoleculares son de orden uno, pero no todas las reacciones de primer orden son unimoleculares.

Otro ejemplo de una reacción de primer orden es la disociación de la molécula AB.



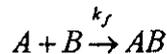
donde la velocidad queda dada por:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_f C_{AB}$$

3.2.3.2 Reacciones binarias.

La mayoría de las reacciones son bimoleculares y son el resultado de reacciones producidas en colisiones binarias. Por lo cual no es de sorprenderse que las reacciones químicas frecuentemente sigan cinéticas de segundo orden. En procesos complejos, las cinéticas de segundo orden pueden considerarse como una indicación de que un proceso bimolecular constituye un paso de velocidad pequeña.

Para la reacción bimolecular de segundo orden:

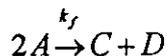


la ley de velocidad es:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_f C_A C_B$$

En esta reacción, la concentración de A es igual a la concentración de B, es decir, $C_A = C_B$. La ecuación diferencial para esta reacción de segundo orden se resuelve fácilmente.

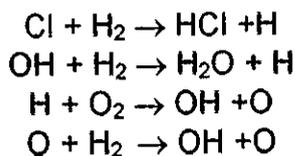
Para la reacción bimolecular de segundo orden

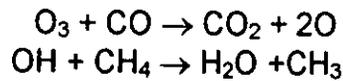


La velocidad es:

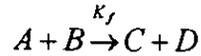
$$\frac{dC_A}{dt} = -2\frac{dC_C}{dt} = -2\frac{dC_D}{dt} = -2k_f C_A^2$$

Algunos procesos representativos de segundo orden, que se presentan como reacciones ocurriendo dentro de una flama son:





La velocidad también puede ser expresada en términos de la concentración de los reactantes, los cuales son consumidos en la reacción. Por ejemplo, consideremos la siguiente reacción de segundo orden,



Las concentraciones de las especies A y B están dadas como:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} - C_X \\ C_B &= C_{B0} - C_X \end{aligned}$$

donde C_{A0} y C_{B0} son las concentraciones iniciales y C_X es la porción de A y B que es consumida en la reacción. La velocidad para esta reacción es:

$$\frac{dC_X}{dt} = k_f (C_{A0} - C_X)(C_{B0} - C_X) \quad (3.13)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por:

$$\frac{(C_{B0} - C_{A0})dt}{(C_{A0} - C_X)(C_{B0} - C_X)}$$

da

$$\frac{(C_{B0} - C_{A0})dC_X}{(C_{A0} - C_X)(C_{B0} - C_X)} = k_f (C_{B0} - C_{A0})dt$$

Si dividimos el denominador del lado izquierdo de la ecuación de arriba e integramos:

$$\begin{aligned} \int \frac{dC_X}{C_{A0} - C_X} - \int \frac{dC_X}{C_{B0} - C_X} &= \int k_f (C_{B0} - C_{A0})dt \\ \ln\left(\frac{C_X - C_{B0}}{C_X - C_{A0}}\right) &= k_f (C_{B0} - C_{A0})t + \text{constante} \end{aligned}$$

Habrá que encontrar el valor de la constante, para lo cual usaremos el caso en que $t = 0$ y $C_X = 0$:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{0 - C_{B0}}{0 - C_{A0}}\right) &= k_f (C_{B0} - C_{A0}) (0) + \text{constante} , \\ \text{constante} &= \ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}}\right) , \end{aligned}$$

lo cual nos da:

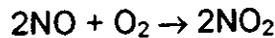
$$\ln\left(\frac{C_X - C_{B0}}{C_X - C_{A0}}\right) = k_f(C_{B0} - C_{A0})t + \ln\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}}\right)$$

Resolviendo para k_f , finalmente tenemos que:

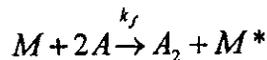
$$k_f = \frac{1}{t(C_{A0} - C_{B0})} \ln\left(\frac{C_{B0}(C_{A0} - C_X)}{C_{A0}(C_{B0} - C_X)}\right) \quad (3.14)$$

3.2.3.3 Reacciones de ternarias.

Un ejemplo de una reacción de tercer orden o ternaria e intermolecular es:



Otro ejemplo es:



M representa un tercer cuerpo y es necesario para que se lleve a cabo la reacción $2A \rightarrow A_2$. M^* presenta pequeñas características diferentes de M, ya que la naturaleza de M es modificada por el calor de la reacción. Inclusive algunas partículas pueden llegar a emitir radiación (luz). La velocidad de la reacción es:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{A_2}}{dt} &= k_f C_M C_A^2 = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} &= -2k_f C_M C_A^2 \end{aligned}$$

La concentración de M es casi constante, por lo cual la podemos combinar con k, para obtener:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k' C_A^2$$

donde k' es la nueva constante de velocidad. El orden de la reacción, es entonces reducido de tres a dos. Si C_M es entonces función del tiempo, el orden de la reacción permanece en tres.

3.2.4 Reacciones consecutivas.

Otro tipo de complicaciones que pueden presentarse en un proceso de reacción, es cuando los productos de una reacción experimentan adicionalmente otra reacción para formar otros productos. Un ejemplo simple de este tipo es:



Como se observa en esta ecuación, una reacción consecutiva es una reacción en serie en la cual k_1 y k_2 son las dos constantes específicas de velocidad. Las velocidades de reacción pueden ser determinadas de la siguiente forma:

Primera reacción:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_1 C_A C_B = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}$$

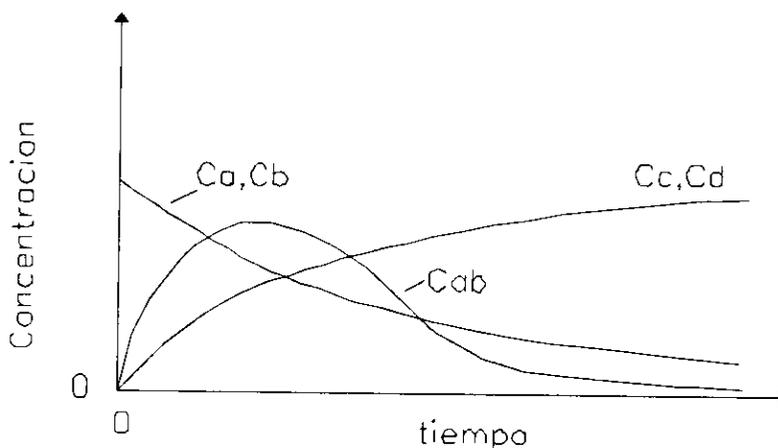
Segunda reacción:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_2 C_{AB} = -\frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_D}{dt}$$

La velocidad total del cambio de C_{AB} se obtiene sumando las velocidades de la primera y la segunda reacción:

$$\left(\frac{dC_{AB}}{dt}\right)_{total} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB} \quad (3.16)$$

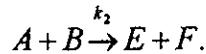
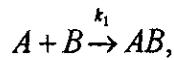
Al avanzar la reacción, las concentraciones de A y B disminuyen, en cambio las concentraciones de C y D aumentan. La concentración de AB, por lo tanto, puede presentar un máximo en un tiempo específico, como se muestra en la gráfica (3.2).



Gráf. 3.2 Ilustración del posible máximo en la concentración de un producto intermedio AB en una reacción consecutiva.

3.2.5 Reacciones competitivas.

Una reacción competitiva ocurre cuando dos o más conjuntos de productos son producidos a partir del mismo conjunto de reactivos. Esta situación la podemos ilustrar a continuación,



La velocidad de reacción de ambas reacciones las podemos determinar como se muestran a continuación:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B,$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_B.$$

La velocidad total con la que desaparece la especie A es determinada sumando las dos ecuaciones anteriores:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2) C_A C_B.$$

La extrapolación de las velocidades de reacción con intervalos de temperaturas más altas puede permitir resultados erróneos, debido a que las constantes específicas de velocidad de reacción son dependientes de la temperatura. Una reacción puede ser dominante a una temperatura determinada, mientras que con temperaturas superiores, otras reacciones competitivas deben considerarse.

3.2.6 Reacciones reversibles.

En general, las reacciones químicas pueden proceder en ambas direcciones (reactantes formando productos, constante de velocidad k_f) y en la dirección inversa (productos de la reacción formando nuevamente a los reactantes, constante de velocidad k_b).



En el equilibrio termodinámico no existe cambio en la composición. Las constantes de velocidad k_f y k_b deben, por lo tanto estar relacionadas a través de la constante de equilibrio K_C , la cual la podemos expresar en términos de la relación de las concentraciones alcanzadas con determinadas energías:

$$K_C = \prod_{i=1}^N C_{M_i}^{(\nu_i'' - \nu_i')} \quad (3.18)$$

Para reacciones químicas simultáneas, la velocidad de reacción ha de ser determinada con la ecuación (3.8) para cada paso de la reacción; dC_M/dt representa la suma de los cambios producidos por los pasos simultáneos individuales de la reacción. Así, para la reacción representada por la ecuación (3.17),

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = (v_i'' - v_i')k_f \prod_{j=1}^N C_{M_j}^{v_j'} + (v_i' - v_i'')k_b \prod_{j=1}^N C_{M_j}^{v_j''} \quad (3.19)$$

En equilibrio termodinámico:

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = 0 \quad y \quad C_{M_j} = C_{M_{j,e}} \quad (3.20)$$

donde $C_{M_{j,e}}$ significa el valor para las especies M_j en equilibrio termodinámico. Con las dos ecuaciones anteriores tenemos que:

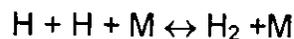
$$\frac{k_f}{k_b} = \prod_{j=1}^N C_{M_j}^{(v_j'' - v_j')} \equiv K_C \quad (3.21)$$

K_C representa la constante de equilibrio usual en términos de las relaciones de concentración. En la ecuación anterior es evidente que se relacionan los parámetros cinéticos k_f y k_b con la constante de equilibrio termodinámico K_C , la cual puede ser calculada con bastante precisión; por medio de métodos de estadística cuántica y a partir de propiedades moleculares. La ecuación (3.19) la podemos volver a escribir en términos de K_C ,

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = (v_i'' - v_i')k_f \prod_{j=1}^N C_{M_j}^{v_j'} \left(1 - \frac{1}{K_C} \prod_{j=1}^N C_{M_j}^{v_j'' - v_j'} \right) \quad (3.22)$$

Conociendo K_C y el valor medido de dC_{M_i}/dt , es posible calcular la constante de reacción hacia adelante de la ecuación anterior.

Para una reacción con un tercer cuerpo, la concentración del tercer cuerpo siempre se cancela en la expresión de la constante de equilibrio. Por ejemplo, consideremos



La constante de equilibrio para esta expresión es:

$$K_C = \frac{C_{H_2} C_M}{C_H^2 C_M} = \frac{C_{H_2}}{C_H^2}$$

3.2.6.1 Reacción reversible unimolecular - unimolecular.

Consideremos la reacción unimolecular,



aplicando la ecuación (3.19):

$$\frac{dC_X}{dt} = k_f (C_{A0} - C_X) - k_b C_X$$

donde C_X , es la porción de A convertida en B. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} - C_X \\ C_B &= C_X \\ C_{b0} &= 0 \end{aligned}$$

donde el subíndice "0" denota las condiciones iniciales. También,

$$\frac{k_f}{k_b} = K_C = \frac{C_{xe}}{C_{A0} - C_{xe}} \quad (3.23)$$

donde el subíndice "e" identifica el valor de C_X en el equilibrio termodinámico. Si $C_X=0$ en $t=0$, entonces substituyendo k_b de la ecuación (3.23) dentro de la ecuación ordinaria parcial para C_X e integrando, obtenemos que:

$$k_f = \frac{C_{xe}}{C_{A0}t} \ln\left(\frac{C_{xe}}{C_{xe} - C_x}\right) \quad (3.24)$$

Ya que la concentración de equilibrio ($C_{xe} = C_{be}$) es conocida, podemos obtener k_f y k_b a partir de mediciones experimentales de C_X como función del tiempo. La ecuación (3.23) puede ser escrita también de la siguiente forma:

$$\frac{C_{xe}}{C_{A0}} = \frac{k_f}{k_f + k_b}$$

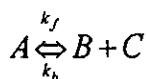
Así la ecuación (3.24) la podemos expresar como:

$$k_f + k_b = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{C_{xe}}{C_{xe} - C_x}\right) \quad (3.25)$$

La ecuación anterior es formalmente idéntica a la ecuación para la velocidad para la reacción hacia adelante solamente.

3.2.6.2 Reacción reversible unimolecular - binaria.

Una reacción reversible unimolecular - binaria es representada por la siguiente relación:



Así la ecuación (3.22) se convierte en:

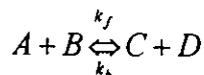
$$\frac{dC_X}{dt} = k_f(C_{A0} - C_X) - k_b C_X^2$$

si $C_{B0} = C_{C0} = 0$. La ecuación integrada es:

$$k_f = \frac{C_{xe}}{t(2C_{A0} - C_{xe})} \ln \left(\frac{C_{A0}C_{xe} + C_X(C_{A0} - C_{xe})}{C_{A0}(C_{xe} - C_X)} \right) \quad (3.26)$$

3.2.6.3 Reacción reversible binaria - binaria.

Para este proceso



y se encuentra que:

$$k_f = \frac{C_{xe}}{2at(a - C_{xe})} \ln \left(\frac{C_X(a - 2C_{xe}) + aC_{xe}}{a(C_{xe} - C_X)} \right) \quad (3.27)$$

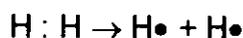
si $C_{A0} = C_{B0} = a$ y $C_{C0} = C_{D0} = 0$

3.2.7 Reacciones en cadena.

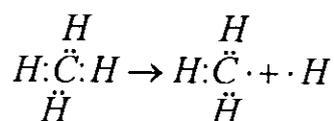
Las reacciones en cadena son los tipos de reacciones químicas más comunes. Consisten en una serie de pasos de reacciones consecutivas, competitivas y reversibles, con diversas constantes de velocidad. Estas reacciones químicas complejas ocurren en todos los procesos de combustión. Para muchos procesos de combustión, las constantes de velocidad para pasos separados de reacciones aún no son bien conocidas, o bien solamente se tienen aproximaciones.

3.2.7.1 Radicales libres.

En un proceso de reacción, la mayoría de las especies activas son radicales libres. En la terminología química, un radical libre está caracterizado por tener electrones no apareados. El átomo del hidrógeno es un radical libre, como se ilustra a continuación, donde los puntos simbolizan electrones:



Si un átomo de hidrógeno $H\bullet$ se quita del CH_4 , se estarán formando dos radicales libres:



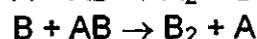
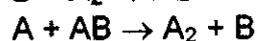
La mecánica cuántica puede usarse para estudiar el comportamiento de los radicales libres en los procesos de reacción.

Las reacciones elementales se llaman reacciones inicializadoras de cadena o reacciones finalizadoras de cadena, ya que son las que producen o destruyen radicales libres. También, si consideramos la relación del número de radicales libres en el producto con los de los reactantes, las reacciones elementales son llamadas reacciones de cadena propagadoras, cuando la relación es igual a 1, y reacciones de ramificación de cadenas cuando la relación es mayor a 1. Algunas reacciones elementales y sus denominaciones son presentadas a continuación:

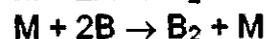
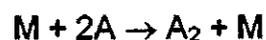
Cadena inicializadora (A_2 presenta baja energía de disociación).



Cadena propagadora (usualmente muy rápida).



Cadena finalizadora.



A y B son llamados eslabones transportadores de radicales libres y rara vez producen altas concentraciones.

La reacción elemental



es una reacción de cadena ramificada, ya que el número de eslabones transportadores formados es mayor que el número de eslabones transportadores usados para efectuar la reacción.

3.2.8 Métodos actuales para resolver sistemas complejos de cinética química.

Hasta ahora únicamente hemos discutido acerca de sistemas relativamente simples de cinética química, los cuales pueden ser resueltos por métodos analíticos. Sin embargo, muchos sistemas químicos reales, como aquellos que se presentan en la naturaleza o aquellos que se encuentran involucrados en procesos industriales, son excesivamente complejos. Dependiendo de lo que se requiera conocer de dichos sistemas, pueden llegar a ser demasiado complejos para ser resueltos analíticamente. En el pasado, químicos e ingenieros usaban su experiencia e intuición para acoplar los

procesos químicos observados a relaciones simples. Cuando esas relaciones simples no se acoplaban, empezaron a proponerse mecanismos más complejos, tales como los de reacciones simultáneas o consecutivas. Posteriormente la aproximación de estado estacionario empezó a emplearse para hacer matemáticamente el problema más tratable en lo referente a especies intermedias y radicales libres. Esto produjo una simplificación importante, ya que las concentraciones de las especies intermedias, empezaron a obtenerse de formas algebraicas más que de formas diferenciales. Inclusive en algunos casos, la aproximación de estado estacionario ha permitido obtener soluciones bastante satisfactorias. Sin embargo, para un sistema cinético complejo, especialmente en aquellos que involucran procesos muy rápidos, como la ignición, extinción y detonación, la consideración de estado estacionario no se puede justificar. Hoy en día, gracias al desarrollo en soluciones numéricas de sistemas ODEs (sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias) y PDEs (sistemas de ecuaciones diferenciales polinomiales) es posible resolver un mecanismo completo de reacciones. El uso de métodos numéricos no necesita mayor explicación en el campo de la cinética química; al contrario es más económico y eficiente el uso de la computadora como herramienta para resolver este tipo de problemas.

3.2.8.1 Métodos numéricos para la solución de ODEs (sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias).

Con los métodos numéricos actuales, las soluciones completas de sistemas de ecuaciones ordinarias diferenciales (ODEs) dependientes del tiempo pueden ser obtenidas. Esto significa que es posible tratar cualquier mecanismo de reacción sin reducir el número de reacciones. En los últimos años diversos ODEs han sido desarrollados, entre los que podemos citar:

- ★ DIFSUB, basado en fórmulas con tamaños de pasos corregidos.
- ★ GEAR, modificaciones de la subrutina DIFSUB.
- ★ EPISODE, basado en fórmulas de paso de tamaño variable.
- ★ K-integrator, para reacciones cinéticas extremadamente rápidas.
- ★ Subrutina STIFF por el método de Rosenbrock, con verificación y autocorrección del tamaño de paso.

Para nuestro trabajo hemos de emplear un método numérico basado en la subrutina Stiff por el método de Rosenbrock, ya que es el que mejor y converge rápidamente en el caso específico de la combustión de un hidrocarburo, como explicamos a continuación:

Dentro de la química, continuamente se encuentran sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales, aunque se encuentren matemáticamente bien condicionadas, son virtualmente imposibles de resolver con los métodos numéricos tradicionales, ello debido a que el paso de integración está restringido severamente por la estabilidad numérica. Este tipo de sistemas de ecuaciones ordinarias, son conocidas como ecuaciones tipo "stiff", por la rigidez que presentan en su solución. Una ecuación diferencial ordinaria tipo "stiff" es aquella en la que uno de los componentes de la solución decae más rápido que otros, es decir, es una ecuación que puede ser

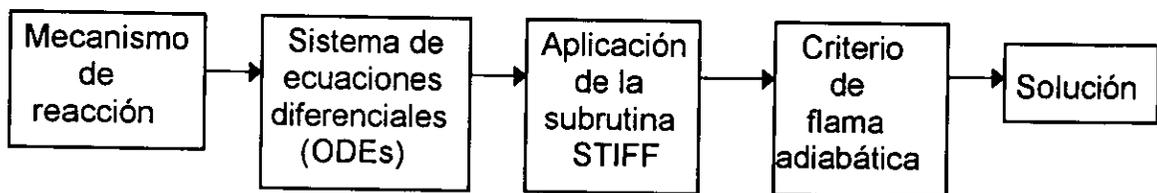
caracterizada por la presencia de componentes transitorios, los cuales, aunque sean relativamente despreciables a comparación de otros componentes de la solución numérica, restringen el tamaño de paso de integración en los métodos numéricos tradicionales, a ser intervalos de tiempo más pequeños.

Dentro del proceso de la combustión se presentan este tipo de sistemas de ecuaciones, donde las constantes de velocidad para la reacción son muy variadas.

3.3 Aplicación de la subrutina STIFF por el método de Rosenbrock, a la solución del mecanismo de reacción en la combustión de un hidrocarburo.

Para nuestro estudio, la combustión del heptano, hemos de emplear el mecanismo de reacción presentado en el artículo "A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis" de T.J. Held¹. Así como la subrutina STIFF para la solución de sistemas de ecuaciones ordinarias con rigidez en el tamaño de paso, presentada en el libro "Numerical Recipes"².

De manera esquemática, presentamos a continuación un diagrama de los pasos a seguir para resolver el mecanismo de reacción:



Es importante señalar, que en este trabajo no pretendemos desarrollar el método numérico, si no solamente lo emplearemos como una herramienta. De igual manera, cabe destacar que no analizaremos cada una de las reacciones del mecanismo de combustión a emplear, sino emplearemos todas como un sólo conjunto que nos ha de dar como resultados las concentraciones de cada especie en función del tiempo, así como la temperatura adiabática de flama.

3.3.1 Mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción para la oxidación del heptano de T.J. Held¹, fue elegido entre diversos mecanismos encontrados en la literatura, debido a que es uno de los más recientes (Octubre 1996), presenta una mejor validación de sus resultados, por medio de experimentos en diferentes reactores de flujo y principalmente, debido a que es lo suficiente compacto y detallado para realizar un análisis de cinética química con la ayuda de una computadora.

Este mecanismo consta de 266 reacciones y 41 especies de las cuales 39 son variables, es decir solamente dos especies mantienen sus concentraciones constantes, el argón y el nitrógeno, los cuales se encuentran en el aire que funciona como agente oxidante. El mecanismo completo, con la ecuación de Arrhenius para cada reacción se presenta en el apéndice B.

3.3.2 Sistema de ecuaciones diferenciales, ODEs.

Para poder resolver el mecanismo de reacción, conformado por las 266 reacciones, en función del tiempo y poder encontrar las concentraciones de las 39 especies variables que intervienen, es necesario, establecer primero el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, que nos definan la aparición y la desaparición de cada una de las especies.

Consideremos el siguiente mecanismo de 3 reacciones, con el objeto de ilustrar la manera en que se forma dicho mecanismo.

- 1) $A + B \rightarrow C + D$
- 2) $C + E \rightarrow A + D$
- 3) $A + C \rightarrow B + E$

El primer paso es calcular las constantes de velocidad para cada reacción, por medio de la ley de Arrhenius.

$$k = BT^{\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T}\right)$$

Con las constantes de velocidad de reacción, podemos definir las ecuaciones que nos definan las velocidades de cada una de ellas:

$$\begin{aligned} R_1 &= k_1[Y_A][Y_B] \\ R_2 &= k_2[Y_C][Y_E] \\ R_3 &= k_3[Y_A][Y_C] \end{aligned}$$

Donde Y_A, Y_B, Y_C, Y_D, Y_E , representan las concentraciones en $[\text{moles} / \text{cm}^3]$. Es importante señalar que las unidades de las constantes de velocidad varían de acuerdo al orden de la reacción, $[\text{mol}^{1-m} \text{cm}^{3m-3} \text{seg}^{-1}]$. Así las unidades de las velocidades de reacción son $[\text{moles} / \text{seg}]$.

El siguiente paso es definir las ecuaciones que nos determinen la variación de cada una de las concentraciones de las especies, formando así el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

$$\begin{aligned} \frac{dY_A}{dt} &= -R_1 + R_2 - R_3 & \frac{dY_C}{dt} &= R_1 - R_2 - R_3 \\ \frac{dY_B}{dt} &= -R_1 + R_3 & \frac{dY_D}{dt} &= R_1 + R_2 & \frac{dY_E}{dt} &= -R_2 + R_3 \end{aligned}$$

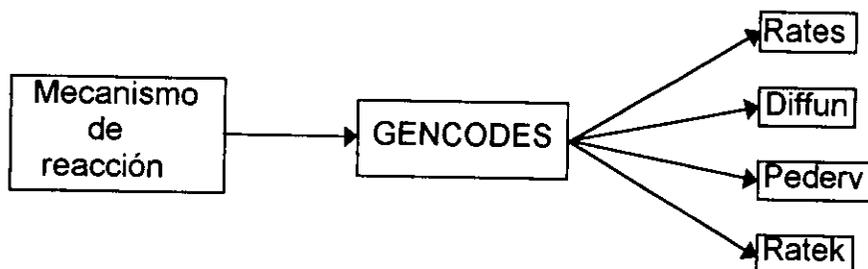
En las ecuaciones anteriores, el signo (-) en las velocidades de reacción, significa que las especies aparecen como reactivo, es decir decrecientan su concentración, mientras que el signo (+), significa que la especie aparece como producto, incrementando su concentración.

Escribiendo el sistema de ecuaciones en forma matricial, obtenemos:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} Y_A \\ Y_B \\ Y_C \\ Y_D \\ Y_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & +1 & -1 \\ -1 & 0 & +1 \\ +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & 0 \\ 0 & -1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \\ R_5 \end{bmatrix}$$

Este es, finalmente el mecanismo de ecuaciones ordinarias, ODEs, el cual será resuelto por medio de la subrutina STIFF del libro "Numerical Recipes"².

Como se puede apreciar, para el caso de nuestro mecanismo de 266 reacciones y 41 especies, este sería un trabajo muy pesado, por lo cual hemos de emplear el programa GENCODES, el cual a partir de la base de datos del mecanismo de reacción, determina dichas ecuaciones (este programa fue desarrollado por el Dr. Juan R. Varela de la Universidad Autónoma Metropolitana). En el siguiente esquema se muestran los archivos que entrega como resultados, los cuales son subrutinas que emplearán el método numérico de la subrutina STIFF.



- ★ Archivo Rates, crea la base de datos de las velocidades para cada reacción.
- ★ Archivo Diffun, crea la base de datos de la variación de las concentraciones de cada especie en función del tiempo, crea un par de ecuaciones para cada reacción, una para incrementos y otra para decrementos.
- ★ Archivo Pederv, crea el jacobiano para cada especie, el cual será requerido por la subrutina STIFF.

$$H(i,j) = \frac{\partial}{\partial Y_i} \frac{dY_j}{dt} \quad (3.28)$$

- ★ Archivo Ratek, obtiene una base de datos, con todas las ecuaciones de las constantes de velocidad.

3.3.3 Aplicación de la subrutina STIFF.

Al aplicar la subrutina STIFF al mecanismo de reacción, obtendremos como resultado las concentraciones de cada una de las especies que lo conforman en función del tiempo.

Es importante señalar que esta subrutina fue elegida debido a que solamente necesita como datos iniciales, los valores iniciales de las concentraciones de cada especie y la temperatura inicial, además de ser la que mejor trata la rigidez del ODEs

El tamaño de paso de integración se verifica y autocorrigie en el mismo programa, por lo cual no tenemos que preocuparnos por él, solamente se propone un paso de tamaño inicial, él cual, en caso de ser muy grande, automáticamente se va ajustando. La tolerancia uno la propone, pero no es mayor problema.

La temperatura inicial es el parámetro más difícil de establecer, ya que el mecanismo de combustión, se activa a una temperatura determinada; si la temperatura que se establece como inicial es muy pequeña, el sistema tardará mucho tiempo en alcanzar la temperatura para poder inicializar la combustión, y puede darse el caso que el programa no lo pueda alcanzar.

Al variar las concentraciones de las especies, la temperatura irá variando, ya que al llevarse a cabo la reacción de combustión, la temperatura tenderá a aumentar. Para poderla estimar tendremos que emplear la entalpía de formación de la mezcla de especies y su capacidad calorífica a presión constante.

$$C_p = \frac{dH_f}{dT} \quad (3.29)$$

Si esta ecuación la escribimos en forma integral, es decir en pequeños incrementos y despejamos la temperatura final, tenemos que:

$$\begin{aligned} \Delta H_f &= C_p \Delta T \\ H_{f_f} - H_{f_i} &= C_p (T_f - T_i) \\ T_f &= \frac{\Delta H_f}{C_p} + T_i \end{aligned} \quad (3.30)$$

Tanto el término de la entalpía de formación, como el de la capacidad calorífica específica a presión constante, los podemos determinar en función de la temperatura inicial. En los apéndices C y D, definimos las ecuaciones que representan dichos términos para cada una de las especies que intervienen en la reacción, tanto la capacidad térmica como la entalpía de formación en función de la temperatura se comportan como una ecuación cuadrática.

$$Cp = a_{Cp} T_i^2 + b_{Cp} T_i + c_{Cp} \quad (3.31)$$

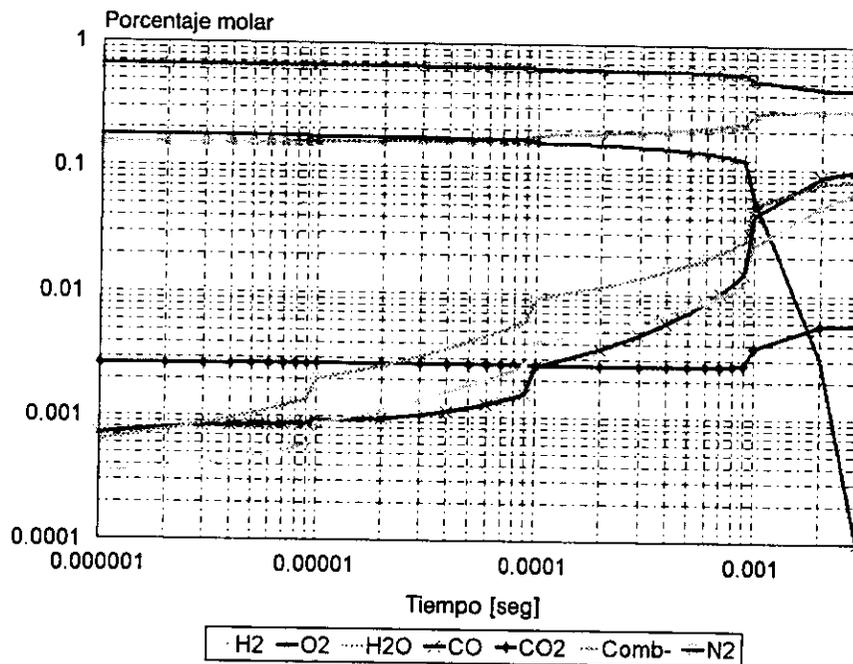
$$Hf = a_{Hf} T_i^2 + b_{Hf} T_i + c_{Hf} \quad (3.32)$$

La entalpía de formación y capacidad calorífica es la sumatoria de cada una de las especies que intervienen, multiplicadas por su concentración.

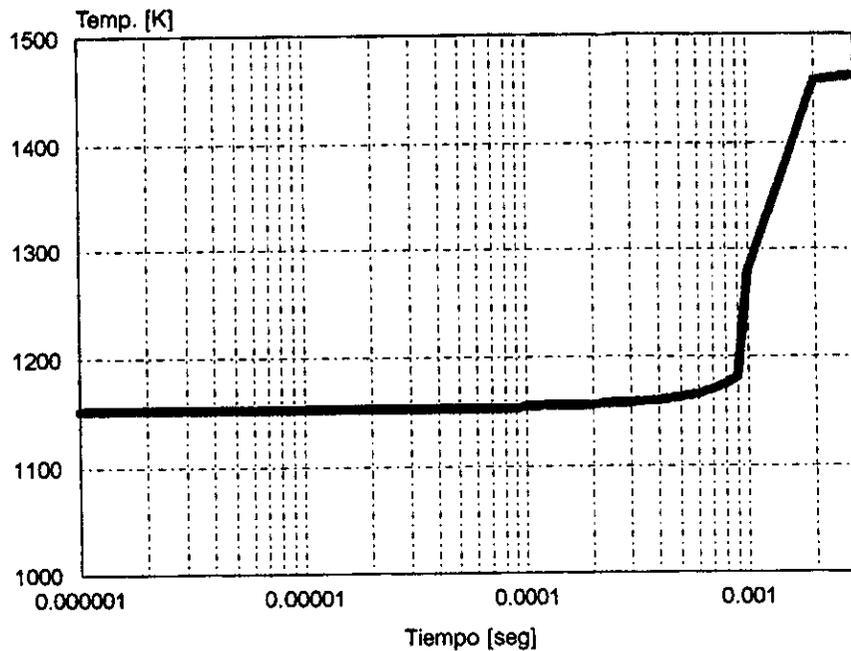
$$Cp_m = \sum_{i=1}^n Cp_i Y_i \quad (3.33)$$

$$Hf_m = \sum_{i=1}^n Hf_i Y_i \quad (3.34)$$

Una vez definidos todos los parámetros necesarios ya podemos aplicar el método STIFF al mecanismo de combustión del heptano. Obteniendo como resultados la temperatura y las concentraciones de cada especie en función del tiempo. A manera de ejemplo veamos los resultados obtenidos con una fracción mezcla inicial de 0.15 y una temperatura de inicial de 1150 K.



Gráf. 3.3 Porcentaje molar de las concentraciones de las especies más importantes que intervienen en la combustión del heptano en función del tiempo. La fracción mezcla inicial es de 0.15 y la temperatura 1150 K



Gráf. 3.4 Temperatura que se da en la mezcla durante el proceso de combustión. La fracción mezcla inicial es de 0.15 y la temperatura de 1150 K.

En la gráfica (3.3) observamos como varían los porcentajes de las concentraciones de las especies en función del tiempo, para una fracción mezcla inicial preestablecida. Especies como el H_2 , H_2O , CO y CO_2 se van generando a través del tiempo, mientras que el O_2 y el C_7H_{16} se van consumiendo. En esta gráfica hemos sumado en el término de combustible, todas las especies que contienen carbono, por lo cual no se aprecia que decaiga abruptamente como el O_2 , esto se debe a que durante la reacción, el heptano se va descomponiendo en otras especies, y estas a la vez en otras terceras. Es importante recordar que el nitrógeno para nuestro mecanismo, solamente funciona como tercer cuerpo, no participa en la formación de nuevas especies, como los NO_x . También observamos que el orden de la reacción va de 10^{-6} a 10^{-3} segundos. Para este ejemplo, tenemos que la reacción finaliza en un tiempo final de 3 milisegundos, lo cual lo determinamos cuando el oxígeno se ha acabado.

En la gráfica (3.4) observamos como varía la temperatura en función del tiempo, alcanzando su máximo valor, 1463 K, cuando el oxígeno se ha consumido completamente. Podemos apreciar como la temperatura casi no varía, hasta un tiempo aproximado de 1 milisegundo, que es cuando el oxígeno también empieza a reportar un cambio significativo en su concentración, hasta un tiempo entre 2 y 3 milisegundos, cuando se ha consumido todo el oxígeno. Esto nos dice que el tiempo característico de la reacción es de milisegundos.

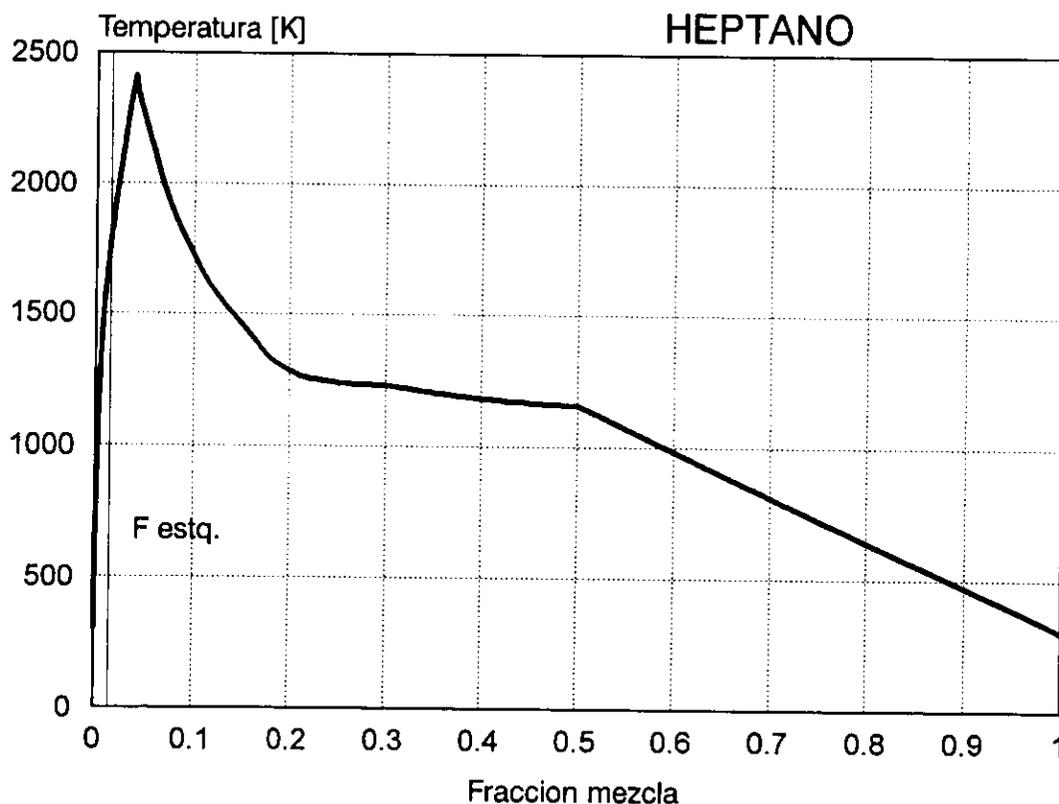
Tomando el concepto de flama adiabática, relacionaremos las temperaturas y las concentraciones con la fracción mezcla, dejando a un lado el tiempo.

3.3.4 Criterio de flama adiabática aplicado a la obtención de los perfiles de temperatura y concentraciones de las especies.

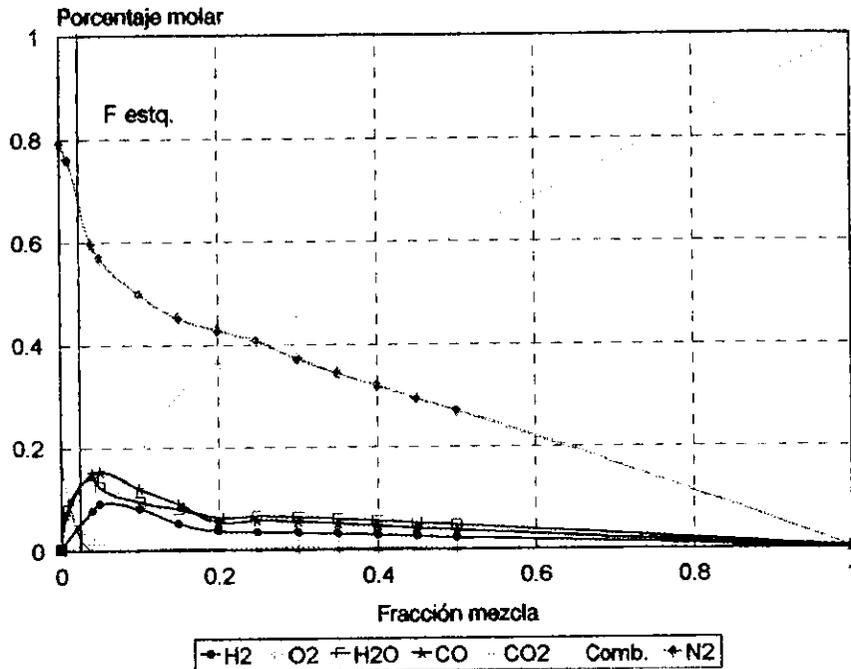
En ausencia de trabajo y de cualquier cambio apreciable de la energía cinética de la corriente de flujo, la energía liberada por una reacción química en un reactor de flujo estacionario aparece en dos formas: pérdida de calor hacia los alrededores y aumento de la temperatura de los productos. Cuanto menor sea la pérdida de calor, mayor será la elevación de la temperatura de los productos. En el límite de operación adiabática del reactor, ocurrirá el máximo ascenso de temperatura. Esta temperatura máxima se conoce como **temperatura de flama adiabática** o de combustión adiabática de la mezcla reactiva.

Para una fracción mezcla dada, corriendo la subrutina STIFF, hemos de encontrar la temperatura adiabática de flama, y en el tiempo en que se establezca ésta, será el mismo tiempo en el que se consideren las concentraciones de las especies para dicha fracción mezcla.

En las dos gráficas siguientes se muestran los resultados obtenidos para la combustión del heptano siguiendo esta aproximación.



Gráf. 3.5 Perfil de temperatura en función de la fracción mezcla para la combustión del heptano, bajo la aproximación de flama adiabática.



Gráf. 3.6 Perfil de porcentajes de concentraciones de diversas especies que intervienen en la combustión del heptano, bajo la aproximación de flama adiabática.

Frac. Mezcla	T _i	T _{ad}
0.01	1150	1509
0.02	1150	1443
0.03	1150	1555
0.04	1150	2413
0.05	1150	2251
0.10	1150	1724
0.15	1150	1463
0.20	1150	1288
0.25	1150	1262
0.30	1150	1229
0.35	1150	1202
0.40	1150	1182
0.45	1150	1167
0.50	1150	1156
0.55	800	800
0.60	775	775
0.65	750	750
0.70	720	720
0.75	690	690
0.80	660	660
0.85	630	630
0.90	600	600
0.95	570	570

Para llegar a estos resultados, tuvimos que realizar algunas consideraciones, las más importantes fueron respecto a las temperaturas iniciales para poder iniciar el mecanismo de reacción con las diferentes fracciones mezcla. En la tabla (3.1) presentamos las temperaturas iniciales y las temperaturas adiabáticas de flama encontradas como primera aproximación.

Observando la gráfica (3.5) y la tabla (3.1), podemos dividir en tres secciones el perfil de temperaturas. El primero va desde una fracción mezcla igual a cero hasta 0.04, que es la fracción mezcla donde se alcanza la mayor temperatura. La segunda sección comprende el intervalo de 0.04 hasta 0.5, en esta sección el perfil presenta aproximadamente la forma de una parábola. Mientras que la tercera sección va desde una fracción mezcla de 0.5 hasta 1.

Tabla 3.1 Temperaturas de arranque y de flama adiabática en la combustión del heptano.

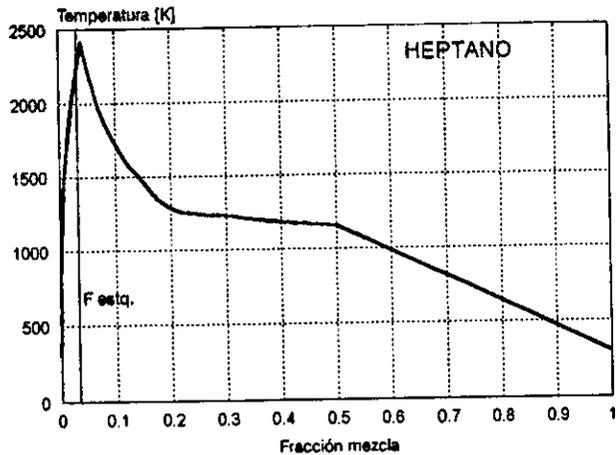
No todas las temperaturas tabuladas en la tabla (3.1), corresponden con los valores de la gráfica (3.5), solamente coinciden las temperaturas de la segunda sección, es decir desde una fracción mezcla igual a 0.04 hasta 0.5. Para establecer las temperaturas finales de las otras 2 secciones, revisamos en la literatura trabajos similares, encontrando 2, uno para pentano de C.P. Mao y G.M. Faeth³ "A simplified model of high pressure spray combustion", y el otro para la combustión del metano de T.S. Norton⁴ "Comparision of experimental and computed species concentration and temperatures profiles in laminar two-dimensional methane/air dissusion flames". Éstos dos artículos presentan perfiles similares de temperatura y de concentraciones, usando también la aproximación de flama adiabática y datos experimentales. Para el perfil de temperaturas, los resultados de estos trabajos son muy similares a los que encontramos en nuestro estudio del heptano en la segunda sección, es decir, desde una fracción mezcla igual a 0.04 hasta 0.5. En la siguiente gráfica presentamos los perfiles de temperaturas determinados en este par de artículos, con el fin de explicar y comparar las consideraciones que hicimos.

En seguida presentamos todas las consideraciones que finalmente se hicieron para cada una de las tres secciones del perfil de temperaturas:

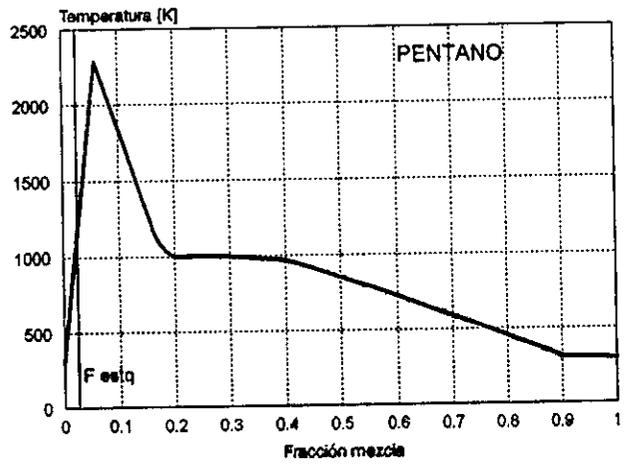
★ $F_m < 0.04$.

Para $F_m < 0.04$ la temperatura disminuye, pero no de una forma esperada, ya que como se observa en la tabla (3.1), para una $F_m = 0.01$, nos da una temperatura mayor que para $F_m = 0.02$, esperando lo contrario. Consideramos que la temperatura con que es inyectado el combustible corresponde a la del medio ambiente, 300 K, y conociendo la temperatura para $F_m = 0.04$, 2413 K, podríamos unir con una línea recta ese par de puntos, como lo hicieron Mao y Faeth³ para el pentano. Mientras que Norton⁴, para el caso del metano, encontró, tanto teórica como experimentalmente que antes de alcanzar la temperatura máxima, cerca de la fracción mezcla estequiométrica, el perfil se comportaba aproximadamente como una curva.

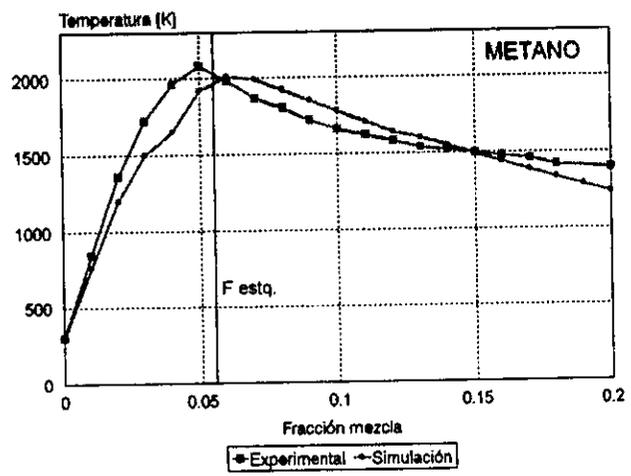
Por lo cual decidimos encontrar un punto intermedio, $F_m = 0.01$, y tener tres puntos para poder generar una curva. El cálculo de esta temperatura de flama adiabática lo hicimos sin utilizar la subrutina STIFF, lo hicimos analíticamente, suponiendo que solamente eran 5 las especies que intervienen en la reacción. La razón por la que usamos $F_m = 0.01$ y no 0.02, que sería realmente el punto medio entre los valores desconocidos, se debe a que consideramos la situación en que la combustión tiene un exceso de aire, la fracción mezcla estequiométrica es de 0.0187, por lo cual si usábamos $F_m = 0.02$ ó $F_m = 0.03$, estaríamos hablando de una mezcla rica en combustible y no en aire. En el apéndice E, se presenta el cálculo de los coeficientes estequiométricos y de la fracción mezcla estequiométrica para la oxidación del heptano.



Perfil de temperaturas para la combustión del heptano. Resultados de nuestro estudio.



Perfil de temperaturas para la combustión del pentano. Mao y Faeth, 1981³.



Perfil de temperaturas para la combustión del metano. T.S. Norton, 1993⁴.

Gráf. 3.7 Perfiles de temperaturas para diversos combustibles en función de la fracción mezcla, bajo la aproximación de flama adiabática.

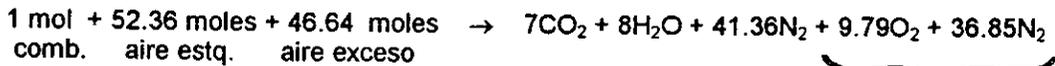
Fm = 0.01 significa que tenemos en la mezcla 1 mol de combustible y 99 de aire, sabiendo de antemano que para la combustión estequiométrica del heptano, para una mol de combustible se requieren 52.36 moles de aire, siendo el restante exceso de aire.

Reacción estequiométrica:



52.36 moles de aire estq.

Reacción con Fm = 0.01



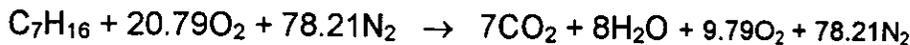
aire en exceso
que no reacciona

Así tenemos que los moles totales de productos son 103, por lo cual, conociendo los moles resultantes de cada producto, podemos conocer su porcentaje molar:

$$CO_2 = 6.80\% \quad N_2 = 75.9\% \quad H_2O = 7.77\% \quad O_2 = 9.5\%$$

Estos valores de los porcentajes molares para Fm = 0.01 son los que se usaron en la gráfica (3.6), donde se muestran los perfiles de las concentraciones de diversas especies.

Volviendo a escribir la reacción con Fm = 0.01, en términos de moles totales para cada especie, tenemos que:



Una vez conocidos los coeficientes de la reacción con exceso de aire, podemos realizar un balance de energía y encontrar la temperatura de flama, como se explica a continuación.

$$\Delta H = \underbrace{\sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_f^0}_{\Delta H_r} - \sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_f^0 - \sum_{i=1}^N Y_i (\mathcal{H}_{T_1} - \mathcal{H}_{T_{298}}) + \sum_{i=1}^N Y_i (\mathcal{H}_{T_f} - \mathcal{H}_{T_{298}}) \quad (3.35)$$

donde:

Y_i ≡ concentración de cada especie, [moles]

$\Delta \mathcal{H}_f^0$ ≡ calor estándar de formación a una temperatura de 298K, [kcal/mol]

\mathcal{H}_{T_f} ≡ entalpía de los productos o reactivos a la temperatura final propuesta [kcal/mol]

$\mathcal{H}_{T_{298}}$ ≡ entalpía de los productos o reactivos a 298 K, [kcal/mol]

ΔH ≡ calor externo a la reacción, [kcal]

ΔH_r ≡ calor generado por la reacción, [kcal]

La ecuación (3.35), para el caso de un proceso en equilibrio y adiabático, el término del calor externo es igual a cero, $\Delta H = 0$. Lo cual nos permitirá el cálculo de la temperatura de flama adiabática. También el tercer término se ha de eliminar para nuestro caso, ya que $\mathcal{H}_{T_f} = \mathcal{H}_{T_{298}}$.

Rescribiendo la ecuación anterior, tenemos que:

$$\sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_{f_i}^0 - \sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_{f_i}^0 = \sum_{i=1}^N Y_i (\mathcal{H}_{T_f} - \mathcal{H}_{T_{298}})_i \quad (3.36)$$

Donde el lado derecho de la ecuación representa el calor generado por la misma reacción y tiene un valor de:

$$\sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_{f_i}^0 - \sum_{i=1}^N Y_i \Delta \mathcal{H}_{f_i}^0 = [7(-94.054)_{CO_2} + 8(-57.798)_{H_2O}] - [2(-44.89)_{C_2H_6}] = -1075.9 \text{ kcal}$$

$\Delta \mathcal{H}_{f_{O_2}}^0 = \Delta \mathcal{H}_{f_{N_2}}^0 = 0$, ya que son elementos que se encuentran en su estado estándar.

De la ecuación (3.36) solamente desconocemos los valores de las entalpías de los productos a la temperatura final propuesta. Por lo cual hemos de proponer un par de temperaturas, con las cuales podamos buscar en tablas termodinámicas los valores de dichas entalpías y obtener un par de valores para el lado izquierdo de la ecuación, con los cuales podamos hacer una interpolación lineal, conociendo el valor del lado derecho, y así finalmente obtener la temperatura de flama adiabática para una fracción mezcla de 0.01.

Suponiendo una temperatura final de 1200 K:

$$7(12.872 - 2.238)_{CO_2} + 8(10.63 - 2.367)_{H_2O} + 78.21(8.792 - 2.072)_{N_2} + 9.79(9.183 - 2.069)_{O_2} = 735.792 \text{ kcal}$$

Suponiendo una temperatura final de 2000 K:

$$7(24.140 - 2.238)_{CO_2} + 8(19.63 - 2.367)_{H_2O} + 78.21(15.494 - 2.072)_{N_2} + 9.79(16.218 - 2.069)_{O_2} = 1479.696 \text{ kcal}$$

Usando este par de datos:

$$T_a = 1200 \text{ K}, \quad \Delta H_{r_a} = 735.792 \text{ kcal}$$

$$T_b = 2000 \text{ K}, \quad \Delta H_{r_b} = 1479.696 \text{ kcal}$$

e interpolando para $\Delta H_r = 1075.87$, (el cambio de signo se debe a la igualación hecha en la ecuación 3.36), tenemos que la temperatura adiabática de flama para una Fm = 0.01 es igual a 1565 K

★ $0.04 < F_m < 0.50$

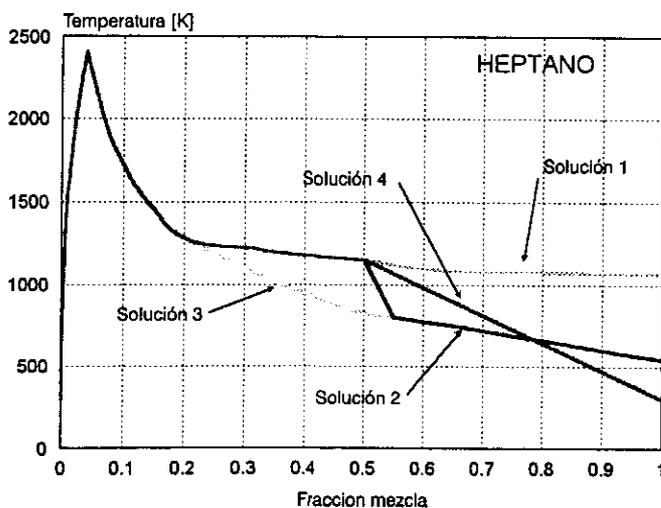
Para las temperaturas en este intervalo se propuso una temperatura de arranque $T_i = 1150$ K, ya que es a la cual las concentraciones de las diferentes especies comienzan a reportar variaciones significativas, con temperaturas inferiores, el mecanismo no arranca, y al no haber variaciones en las concentraciones, tampoco se presentan variaciones en la temperatura. Con temperaturas mayores el mecanismo también arrancaría, pero se obtendrían temperaturas más altas en tiempos inferiores, siendo estos valores erróneos.

Para encontrar la temperatura de flama adiabática para cada fracción mezcla, buscamos en el intervalo de tiempo de $1e-6$ a $1e-3$, la temperatura más alta reportada, revisando que aún exista O_2 y combustible dentro de la mezcla, ya que al acabarse cualquiera de los dos, la combustión termina. Para fracciones mezcla pequeñas, el combustible tiende a terminarse, pero con fracciones mezcla más grandes, la concentración de combustible en los productos es más significativa, ya que se trata de mezclas ricas en combustible, y el oxígeno no es suficiente para quemarlo todo.

La pendiente del perfil de temperaturas en el intervalo de $F_m = 0.20$ a 0.50 , presenta un cambio importante de pendiente respecto al intervalo de $F_m = 0.04$ a 0.20 . Para determinar las temperaturas en dicho intervalo, seguimos utilizando una velocidad de arranque de 1150 K, la cual es inferior a todas las temperaturas de flama adiabática en ese rango, hasta $F_m = 0.50$ donde $T = 1156$ K. En la gráfica (3.7), observamos que el perfil de temperaturas reportado para el pentano, reporta un cambio aún más brusco en la pendiente.

★ $0.50 < F_m < 1.0$

Para este tercer intervalo, encontramos cuatro posibles soluciones, dependiendo de las suposiciones que se hicieran con la temperatura de arranque para el mecanismo. En la siguiente gráfica presentamos estas cuatro soluciones.



Gráf. 3.8 Posibles alternativas para el perfil de temperaturas en el intervalo de $0.50 < F_m < 1.0$

Solución 1.

La primera aproximación que intentamos fue seguir con una temperatura de arranque constante para las diferentes fracciones mezcla, igual a la del intervalo anterior, 1150 K. Obtuvimos un perfil que se mantenía casi constante, disminuyendo aproximadamente 100 K, en todo el intervalo, lo cual no puede ser posible, ya que el combustible se inyecta al reactor a temperatura ambiente 300 K, y poco a poco debería ir aumentando su temperatura hasta llegar a los 1150 K con una $F_m = 0.50$.

Solución 2.

La segunda aproximación que se realizó, fue la de proponer una temperatura de arranque variable para cada fracción mezcla. Dicha temperatura debería mantenerse constante en función del tiempo para cada fracción mezcla durante el rango de $1e-6$ a $1e-3$ seg. Esta suposición tampoco fue correcta, ya que no coincidía las temperatura obtenida para una $F_m = 0.50$ con la obtenida en el intervalo anterior, de $0.04 < F_m < 0.50$. A parte de que para una $F_m = 1.0$, reportaba una temperatura de 540 K y no de 300 K.

Solución 3.

Una tercera propuesta fue la de unir la temperatura obtenida en el intervalo anterior en $F_m = 0.20$, mediante una curva a la recta obtenida con la solución 2 en $F_m = 0.55$. Pero estábamos despreciando el perfil encontrado en el intervalo de $0.20 < F_m < 0.50$, él cual es más importante para fines del proceso de la combustión, que el intervalo de 0.50 a 1.0.

Solución 4.

En esta última aproximación decidimos forzar al perfil de temperaturas a cumplir con las 2 fronteras que teníamos, $T = 1156$ K para $F_m = 0.50$ y $T = 300$ K para $F_m = 1.0$, mediante una recta. Al parecer Mao y Faeth³ hacen lo mismo para su perfil del pentano, sólo que proponen que la temperatura con que se inyecta el combustible no varía hasta que éste ha terminado de evaporarse, aproximadamente para $F_m = 0.90$, esta suposición la avalan por medio de experimentos; en nuestro caso, no tenemos medio para evaluar esta suposición para el heptano, por lo cual no la hemos de considerar. Finalmente, esta aproximación fue la que decidimos emplear para terminar el perfil de temperaturas, ya que es el que mejor se acopla a la realidad, al compararlo con otros perfiles de temperaturas obtenidos experimentalmente para otros combustibles.

3.4 Resultados, comparaciones y conclusiones de los perfiles obtenidos.

En este punto discutiremos acerca de los resultados obtenidos con nuestro modelo propuesto para la combustión del heptano, al igual que los hemos de comparar con los resultados obtenidos por Mao y Faeth³ para el pentano y Norton⁴ para el metano.

3.4.1 Perfiles de temperaturas.

Observando la gráfica (3.7), podemos establecer varias similitudes y diferencias entre los perfiles de temperaturas de los 3 combustibles.

Para los 3 combustibles, calculando la temperatura por medio de simulación, tenemos que la temperatura máxima se encuentra en la parte de la mezcla rica en combustible, es decir a la derecha de la fracción mezcla estequiométrica.

Combustible	$F_{m_{estq.}}$	$T_{estq.}$ [K]	$F_{m_{T_{máx}}}$	$T_{máx}$ [K]
Metano	0.0550	1950	0.064	2008
Pentano	0.0256	1147	0.060	2285
Heptano	0.0187	1865	0.040	2413

Tabla 3.2 Temperaturas máximas y estequiométricas

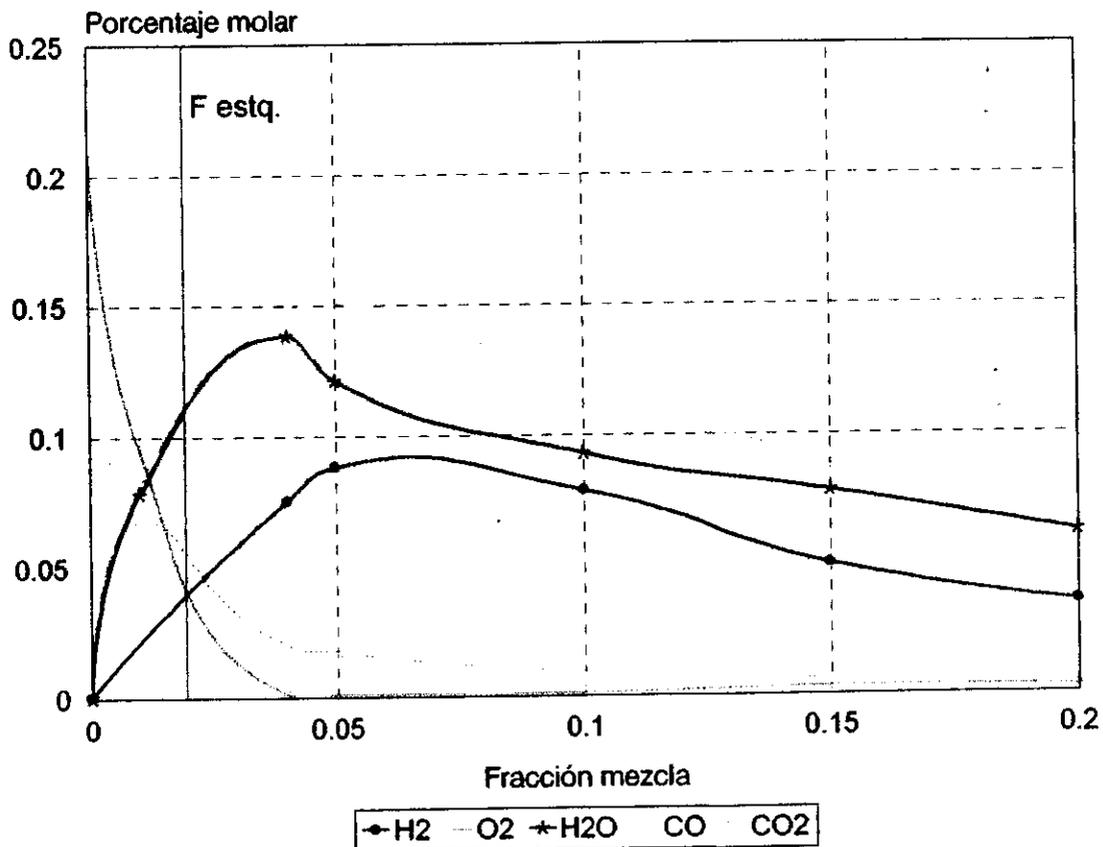
T.S. Norton⁴, en su trabajo acerca del metano encontró una diferencia importante entre la temperatura máxima encontrada por simulación y la temperatura experimental. Encontró que para esta última la temperatura máxima se encontraba en la región de la mezcla rica en aire y no en combustible ($F_m = 0.050$), a parte de que era mayor, 2080 K. Estos resultados son contrarios a los que se podrían esperar, ya que sería lógico pensar que la temperatura encontrada por simulación debiera ser mayor, ya que al considerar que se trata de una flama adiabática, se están despreciando las pérdidas por radiación. Al autor le resulta sorprendente esta discrepancia, ya que para los perfiles de concentraciones no se observa una diferencia de esta magnitud, siendo que para su cálculo se requiere del perfil de temperaturas. Para nuestro perfil de temperaturas, para el heptano, cabría establecer esta incertidumbre, la cual podría deberse a las limitaciones del método numérico empleado, o bien a la precisión del equipo empleado por Norton⁴ en sus experimentos.

Es importante señalar que el perfil de temperaturas de Mao y Faeth³ para el pentano es bastante similar al que nosotros obtuvimos para el heptano; como explicamos en el punto anterior, varias consideraciones que hicimos, fueron en base a este trabajo, ya que desde un principio, el intervalo de $0.04 < F_m < 0.50$ en el heptano resultó ser muy parecido al de $0.060 < F_m < 0.38$ en el pentano.

Comparando los 3 perfiles, observamos que la temperatura máxima depende de la cantidad de carbono que tenga el combustible, así el heptano es el que alcanza una mayor temperatura, mientras que el metano la menor

3.4.2 Perfiles de concentraciones de especies.

En la gráfica (3.9) presentamos los perfiles de concentraciones en porcentaje molar para las especies más importantes en el proceso de combustión en el intervalo $0.0 < F_m < 1.0$, donde observamos que a partir de una $F_m = 0.20$ todas las especies exceptuando el combustible tienden linealmente a una concentración igual a cero, el combustible (este término incluye tanto al heptano, como a todas las demás especies intermedias que se van creando durante el proceso que contengan carbono), tiende a 1. Para poder analizar con mayor detalle estos perfiles, hacemos un acercamiento considerando sólo el intervalo de $0 < F_m < 0.20$.

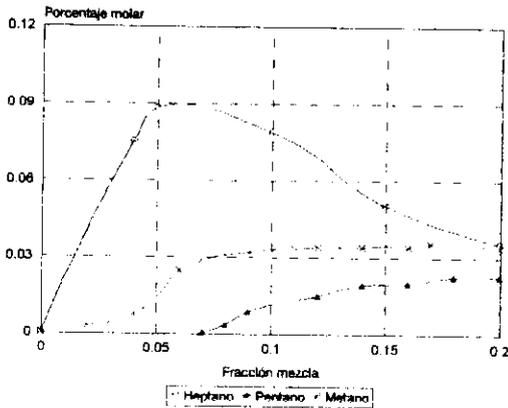


Gráf. 3.9 Perfil de concentraciones en porcentaje molar de las especies más representativas en la combustión del heptano en el intervalo $0 < F_m < 0.20$.

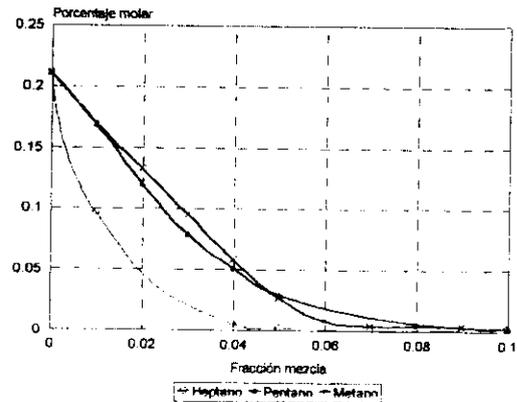
En la gráfica anterior, observamos como el oxígeno se extingue para una $F_m = 0.40$, coincidiendo con la temperatura máxima alcanzada. El CO_2 presenta un porcentaje significativo en el intervalo de $0 < F_m < 0.05$, mientras que el H_2 , H_2O , y CO presentan sus mayores concentraciones en el intervalo de $0 < F_m < 0.20$, alcanzando su máxima concentración aproximadamente con una $F_m = 0.05$. La concentración que

incluye a todas las especies que funcionan como combustibles, decaen en su porcentaje molar linealmente desde $F_m = 1.0$ hasta $F_m = 0.20$, de donde a partir cambia significativamente su pendiente hasta extinguirse en $F_m = 0.4$, donde el oxígeno también se acaba. El nitrógeno en nuestro mecanismo no sufre variación alguna, ya que consideramos que no interviene en la reacción, más que como un tercer cuerpo.

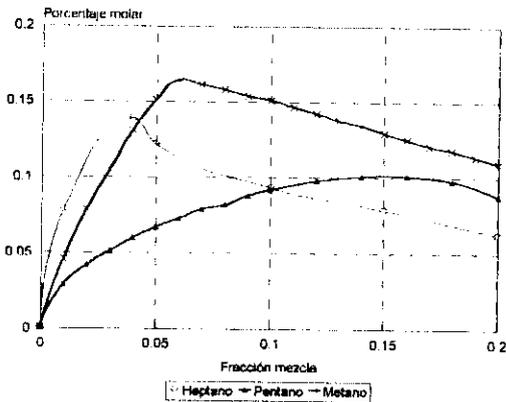
En las gráficas siguientes presentamos una comparación del perfil de cada especie estudiada para el heptano, con los perfiles del metano y propano, obtenidos en los trabajos de Mao³ y Norton⁴.



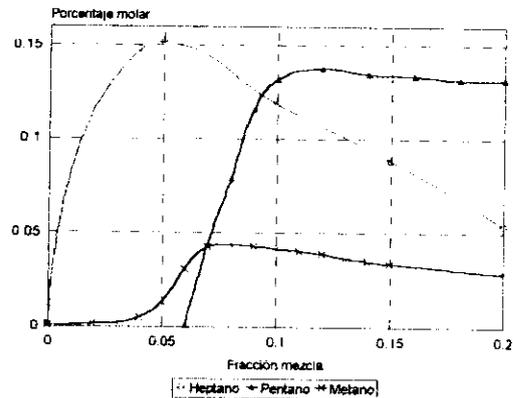
Gráf. 3.10 Porcentaje molar de H₂



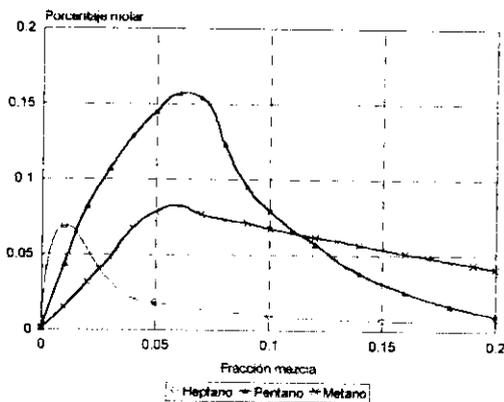
Gráf. 3.11 Porcentaje molar de O₂



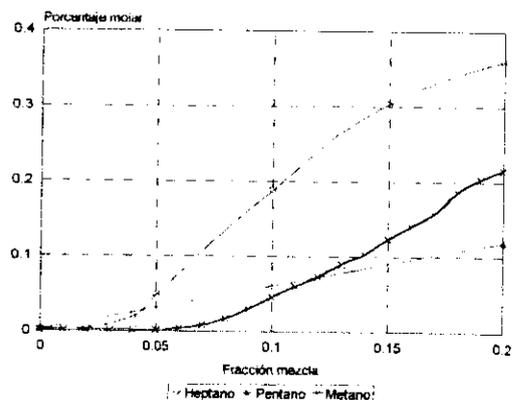
Gráf. 3.12 Porcentaje molar de H₂O



Gráf. 3.13 Porcentaje molar de CO



Gráf. 3.14 Porcentaje molar de CO₂



Gráf. 3.15 Porcentaje molar de combustible.

En las 6 gráficas observamos que en general los 3 combustibles siguen aproximadamente los mismos perfiles.

★ H₂

Para el H₂ obtuvimos un perfil un poco diferente a los del pentano y metano, alcanzando un porcentaje máximo de 0.0877 para una Fm = 0.04, al igual que en el O₂, coincide con la temperatura máxima alcanzada. Los 3 combustibles presentan concentraciones similares a partir de una Fm = 0.20, pero antes, el heptano presenta concentraciones de H₂ del doble del metano y más del doble en comparación del pentano. Es correcto que el heptano sea el que mayores concentraciones alcanza, ya que es el combustible que más hidrógenos contiene, pero consideramos que el perfil para el pentano es erróneo, ya que debería de presentar concentraciones mayores que el metano y no menores.

★ O₂

El perfil de concentración de O₂ es muy similar para los 3 combustibles. En los 3 el O₂ se extingue cuando se obtiene la mayor temperatura, así para el heptano desaparece en Fm = 0.4, para el pentano en 0.60 y el metano 0.064.

★ H₂O

El perfil del heptano es similar a la del metano, pero el perfil de la concentración para el pentano, difiere bastante, siendo esta una curva que crece más suave, mientras que para los otros 2, alcanzan su concentración máxima mucho más rápido. La máxima concentración para el heptano resulto ser de .138 en Fm = 0.04.

★ CO

El perfil del heptano y el pentano son muy similares hasta alcanzar su máxima concentración, donde la concentración para el heptano decae con mayor rapidez que para el pentano; el metano, alcanza una concentración máxima inferior en dos terceras partes a la del heptano. La concentración máxima de CO para el heptano resulto ser de 0.1507 con Fm = 0.15.

★ CO₂

Los perfiles para el pentano y el heptano presentan aproximadamente la misma forma, pero el pentano reporta una concentración máxima más del doble que la del heptano, mientras que el metano alcanza una concentración máxima parecida a la del heptano, pero su perfil es diferente. La mayor concentración de CO₂ que se presenta en el heptano es de 0.068 con Fm = 0.10.

★ Combustibles.

En este porcentaje molar hemos incluido las concentraciones de todas las especies que aparezcan en el transcurso de la reacción que contengan carbono, y funcionen como combustible. El perfil para el heptano es mayor que para el pentano y metano, debido a esta razón. Es importante señalar que prácticamente se extingue cuando se alcanza la mayor temperatura y se acaba el oxígeno, en Fm = 0.04.

3.4.3 Obtención del perfil de temperaturas de la flama.

En este último punto hemos de obtener el perfil gráfico del gradiente de temperaturas en dos dimensiones que se presenta en la flama físicamente, de manera similar como hicimos en el capítulo 2, con los perfiles de velocidad y fracción mezcla.

De la gráfica (3.5) ajustamos las curvas de la temperatura en función de la fracción mezcla, obteniendo 3 ecuaciones, de acuerdo a la sección de la fracción mezcla:

★ $0 < F_m < 0.04$

$$T = -2.90 \times 10^9 F_m^4 + 3.07 \times 10^8 F_m^3 - 1.170 \times 10^7 F_m^2 + 215608 F_m + 300$$

★ $0.04 < F_m < 0.50$

$$T = 125724 F_m^4 - 180672 F_m^3 + 95313 F_m^2 - 22213 F_m + 3160$$

★ $0.50 < F_m < 1.0$

$$T = 2012 - 1712 F_m$$

Para ajustar las 2 primeras curvas usamos el polinomio de Lagrange, él cual es simplemente una reformulación del polinomio de Newton, evitando los cálculos de las diferencias divididas. La tercer curva corresponde a la ecuación de una recta.

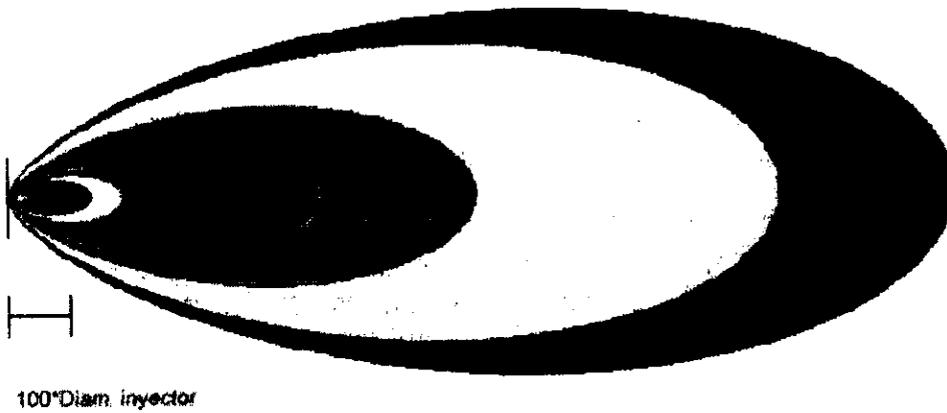
Retomando los resultados del capítulo 2, teníamos que el perfil de fracción mezcla, suponiendo que la flama se comportaba como un chorro de aire con spray evaporándose, era el que mejor se acoplaba a nuestro estudio, y que la longitud máxima de la flama la habríamos de considerar cuando obtuviéramos una velocidad del 5% de la velocidad inicial o que la fracción mezcla fuera igual a 0.03. Así para el caso particular que escogimos a manera de ejemplo, un quemador con $\phi = 7$ mm y $G = 1.583$ lt / seg, teníamos que su longitud era de 3.5 m. Y el gradiente de temperaturas en dos dimensiones que obtenemos en esa longitud, es el que presentamos en la siguiente gráfica:



Gráf. 3.16 Intervalos de temperaturas para el caso particular de un quemador con $\phi = 7$ mm y $G = 1.583$ lt / seg, usando como combustible heptano, en una longitud máxima de 3.50m.

Temp. [K]
2160 – 2413
1800 – 2100
1440 – 1680
1200 – 1440
800 – 1100
480 – 720
300 – 480

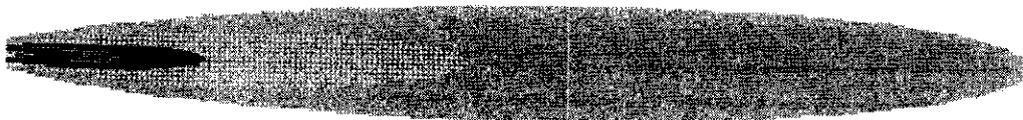
De acuerdo a la consideración de la longitud máxima de la flama, observamos que las mayores temperaturas se alcanzan al final de ésta. Pero si consideramos una longitud máxima igual a 1700 veces el diámetro del inyector, es decir 11.9 m, el gradiente que obtenemos es el siguiente:



Gráf. 3.17 Intervalos de temperaturas para el caso particular de un quemador con $\phi = 7 \text{ mm}$ y $G = 1.583 \text{ lt / seg}$, usando como combustible heptano, en una longitud máxima de 11.9 m.

3.5 Referencias.

- 1.- T.J. Held, A.J. Marchese y F.L. Dryer, **A semi-empirical mechanism for n-heptane oxidation and Pyrolysis**, Revista: Combustion Science and Technology, 1997, Vol.123, pp. 107-146, Edit. Gordon and Breach Science Publishers S.A., India.
- 2.- **William H. Press, Saul A. Teunolsky, William T. Vettering, Brian P. Flannery**, Numerical Recipes in Fortran, segunda edición, Edit. Cambridge University Press, Gran Bretaña 1992.
- 3.- C.P. Mao, Y. Wakamatsu y G.M. Faeth, **A simplified model of high pressure spray combustion**, Eighteenth Symposium International on Combustion, pp. 337-347, The Combustion Institute, Pittsburgh Estados Unidos de América 1981.
- 4.- T.S. Norton, K.C. Smith, J.H. Miller y M.D. Smooke, **Comparison of experimental and computed species concentration and temperature profiles in laminar, two-dimensional methane / air diffusion flames**, Revista: Combustion Science and Technology, 1993, Vol. 90, pp. 1-34, Edit. Gordon and Breach Science Publishers S.A., Estados Unidos de América.



CAPÍTULO IV

TRATAMIENTO DEL SPRAY



IV.- TRATAMIENTO DEL SPRAY

4.1 Introducción

La combustión de combustibles líquidos en calderas, hornos industriales, motores diesel, motores de ignición, turbinas de gas y cohetes, depende principalmente de la efectividad del proceso de atomización, proceso por el cual un chorro de líquido es desintegrado en pequeñas gotitas por su propia energía cinética o por la exposición a velocidades muy altas del gas ambiente, o bien, como resultado de la energía mecánica aplicada externamente, por medio de rotores o vibradores. El conjunto de gotitas resultante de la desintegración del chorro de líquido, es lo que se denomina spray.

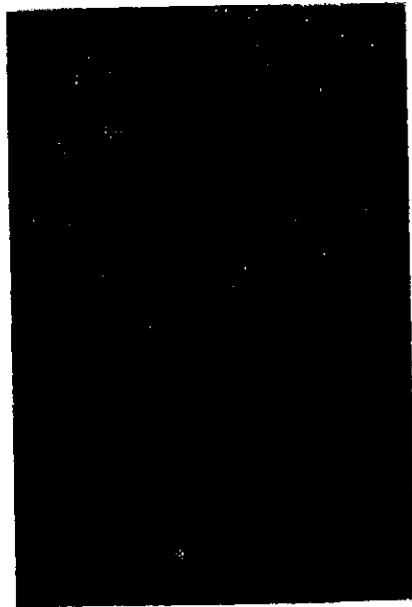
En este capítulo vamos a analizar el proceso de evaporación y combustión de un spray, estudiando cada gotita independientemente, es decir con un enfoque lagrangiano. Al conocer la velocidad de evaporación y combustión de cada gotita, podemos conocer la historia de cada una de ellas, lo cual es importante para poder determinar después, características en general de una flama difusiva usando un spray de un hidrocarburo.

Como hemos mencionado, el objetivo de este capítulo es analizar todos los fenómenos que se presentan en la vida de una gota de spray inyectada en una flama difusiva; utilizaremos modelos balísticos para determinar los efectos de convección y arrastre, la dispersión inicial del spray, la distribución inicial del tamaño de las gotas, la dirección de inyección, las velocidades y aceleraciones en cada instante. También es indispensable conocer las velocidades con que se evapora y quema la gota, para lo cual hemos de emplear modelos ya desarrollados, usando como datos de referencia los resultados obtenidos por el modelo LHF de las distribuciones de velocidades del fluido y fracción mezcla en una flama, así como la distribución de temperatura obtenida en el capítulo anterior de cinética química.

Es importante recalcar que el objetivo de esta tesis es desarrollar un algoritmo para determinar los parámetros de una flama difusiva usando combustible líquido, para lo cual nos hemos de valer de diferentes modelos existentes e hipótesis que involucren características tanto del combustible como de la flama a partir de que el combustible es inyectado, sin necesidad de analizar el atomizador. Conociendo la distribución de tamaños de las gotas, el ángulo en que se inyectan y su velocidad inicial es suficiente para nuestro análisis. También es importante recalcar, que los efectos causados por la turbulencia son despreciados, debido a la complejidad que estos representan.

Comenzaremos este capítulo hablando de las generalidades del proceso de combustión de un spray para después pasar a la combustión de una gota y los efectos de la convección forzada sobre ella. Durante el desarrollo trataremos un algoritmo para conocer la posición, velocidad y dimensión de la gota a través del tiempo, y finalmente

hemos de generalizar dicho algoritmo al conjunto completo de gotas que forman al spray, obteniendo como resultado final los porcentajes de combustible que se han quemado a lo largo de la flama.



Gráf. 4.1 Fotografía de un spray atomizado con inyector de cono sólido

4.2 Generalidades de la combustión, evaporación y efectos de la convección forzada.

4.2.1 Proceso de combustión en sprays

El método más común para la quema de combustibles líquidos es la atomización del líquido antes de la combustión. El combustible es introducido dentro del quemador en forma de spray, con gotas de distribuciones determinadas en tamaño y velocidad. El principal objetivo de la atomización es incrementar el área superficial del líquido para poder intensificar la vaporización, obtener una buena distribución del combustible en el quemador y asegurar el fácil acceso del oxidante al vapor de las gotas.

Continuando después de la atomización, la combustión se lleva a cabo a través de una serie de procesos complejos, de los cuales, la mayoría, hasta la fecha no se encuentran totalmente estudiados. Los más importantes son:

- 1) Mezcla de las gotas con el aire y los productos calientes de la combustión. Este proceso usualmente ocurre bajo condiciones turbulentas.
- 2) Transferencia de calor hacia las gotas por convección de los oxidantes precalentados, los gases de combustión en recirculación, y por radiación de la flama y paredes del quemador.
- 3) Evaporación de las gotas, generalmente acompañada de la descomposición en diferentes especies químicas del vapor.
- 4) Mezcla del vapor con aire y gases de la combustión para la formación de una mezcla inflamable.
- 5) Ignición de la mezcla gaseosa. Dependiendo de las condiciones de la mezcla, ocurre una flama difusiva si las vecindades son ricas en oxígeno existiendo remolinos con muchas gotas en proceso de vaporización, o bien, cada gota puede estar completa o parcialmente rodeada por su propia flama individual.
- 6) Formación de hollín y cenosferos con combustibles residuales.
- 7) Combustión de hollín y cenosferos, siendo un proceso relativamente lento.

En la realidad, todos estos procesos ocurren simultáneamente, resultando un sistema extremadamente complejo.

4.2.2 Combustión de una sola gota.

Los factores principales que intervienen en la combustión de una gota dentro de un spray son:

- ★ Tamaño de la gota.
- ★ Composición del combustible.
- ★ Temperatura ambiente, composición del gas y presión.
- ★ Velocidad relativa entre las gotas y el flujo de gases alrededor.

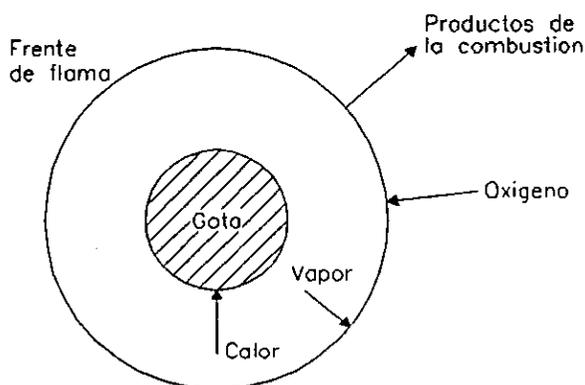
Es importante destacar que el estudio de una gota aislada permite la investigación experimental de estas cuatro variables sobre la combustión, ya que puede ser quemada cuidadosamente bajo condiciones controladas. Aún más, una gota aislada es un problema que puede ser trabajado con tratamientos teóricos.

Existen dos tipos de combustión de gotas:

- ★ Combustión mono-impulsada, envuelven a un sólo sistema reactante, él cual se evapora y descompone exotérmicamente. Un ejemplo es la flama producida con etil nitrato e hidrozina.
- ★ Combustión bi-impulsada, es aquella que se produce cuando el vapor del combustible y el oxidante difuso provienen de direcciones opuestas y la flama se forma a una distancia de la superficie de la gota. Este tipo de combustión es el que atañe a nuestro problema, por lo cual, es el único que estudiaremos.

Existen diversas teorías que tratan la combustión de una gota aislada desde diferentes puntos de vista, pero todos tienen como objetivo principal acertar a los procesos físico químicos que se involucran durante el proceso y acercarse lo más posible a las tasas de combustión y otras características del proceso con los resultados experimentales. Las teorías más importantes son aquellas que consideran que la combustión se lleva a cabo en alrededores estancados considerando estado estacionario; otras menos desarrolladas no consideran el estado estacionario, mientras otras incluyen las velocidades de reacción, involucrando la cinética química. En esta breve introducción sólo hemos de tratar acerca de las primeras, ya que hemos de emplear una de estas teorías para resolver nuestro problema.

4.2.2.1 Teorías de la combustión de una gota suponiendo alrededores estancados.



Estas teorías, consideran como modelo básico la combustión de una gota totalmente esférica rodeada por un frente de flama esférico y simétrico, como se muestra en la siguiente ilustración.

Gráf. 4.2 Modelo de una gota aislada quemándose.

Además de la suposición de simetría esférica, las siguientes suposiciones por lo general son consideradas:

- ★ La gota y la flama forman esferas concéntricas.
- ★ A una distancia infinita de la gota se encuentra un límite en el cual la composición del gas es la misma que la del medio ambiente.
- ★ El vapor difuso del combustible va de la superficie de la gota al frente de flama y el oxígeno de la frontera del gas ambiente a la superficie de la flama. Los productos resultantes de la combustión van de la flama al gas de los alrededores.
- ★ La reacción química exotérmica entre el vapor del combustible y el oxidante se lleva a cabo en la superficie, donde se encuentra la composición estequiométrica.
- ★ La combustión ocurre bajo condiciones isobáricas y cuasiestáticas.
- ★ La reacción química ocurre instantáneamente, por lo que la zona de reacción es infinitamente delgada.
- ★ La reacción química tiende a terminar y no requiere energía alguna de activación.
- ★ Parte del calor de la combustión es transmitido por conducción a la gota, afectando la vaporización, mientras el resto entra al gas ambiente más allá de la película de estancamiento.
- ★ La temperatura de la gota es uniforme e igual al punto de ebullición del líquido.
- ★ Los efectos de la radiación y la difusión térmica son despreciables.

Una de las suposiciones básicas de este modelo es que todo el combustible que ha alcanzado el frente de flama se consume instantáneamente bajo las condiciones de estado estacionario. Esto nos lleva a que la tasa de combustión esté controlada por la razón de vaporización del líquido de la gota, la cual a su vez es determinada por la razón de calor transmitido a la gota.

4.2.2.2 Teorías de estado estacionario.

En este punto explicaremos algunas de las teorías más comunes para obtener las tasas de combustión de una gota, hasta llegar a la teoría que hemos de emplear en nuestro algoritmo.

Godsave¹ fue uno de los primeros investigadores en atacar este problema, para ello uso algunas de las consideraciones anteriores y consideró un estado estacionario radial para la transferencia de calor de la flama a la gota. Godsave¹ partió de las ecuaciones de Fourier-Poisson y resolvió para la razón de combustión, su método le permitió llegar al resultado siguiente:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\pi kd \ln \left[1 + c \left(\frac{T_f - T_s}{Q - R_o} \right) \right]}{c \left(1 - \frac{d}{d_f} \right)} \quad (4.1)$$

k y c son los valores promedios de la conductividad térmica y calor específico en la región entre la superficie de la gota y el frente de flama

$$R_a = \frac{A_r}{dm/dt}$$

Donde:

A_r = razón con la cual la gota absorbe la radiación de calor.

dm/dt = razón de masa quemándose.

d = diámetro de la gota.

d_f = diámetro de la flama.

T_f = temperatura de la flama.

T_s = temperatura de la superficie de la gota.

Q = calor latente de vaporización en el punto de ebullición.

Como no se usa la suposición de que el oxígeno se difunde en la flama, la posición de la superficie de la flama relativa a la gota no es dada por esta teoría, por lo cual se tienen que emplear valores experimentales de d_f para encontrar dm/dt a partir de la ecuación (4.1).

Otro investigador posterior, Long³, extendió esta teoría haciendo un balance de calor entre la flama y la superficie de la gota, y un balance de la masa de oxígeno en la frontera de la flama. Esta expresión para la razón de combustible quemándose no contiene el término d_f , por lo cual su solución no requiere datos empíricos.

$$\frac{1}{\pi d^2} \frac{dm}{dt} = \frac{2k}{cd} \left[\ln \left(1 + c \frac{T_f - T_s}{Q} \right) \right] + \frac{\rho D}{16\chi d} \ln \left(\frac{1 + N_\infty}{\Omega} \right) \quad (4.2)$$

Donde:

ρ = densidad promedio de oxígeno en la frontera de la flama.

D = difusividad promedio del oxígeno detrás de la flama.

χ = número de moles de productos de combustión derivados de la combustión estequiométrica de una unidad de masa de combustible con oxígeno.

N_∞ = fracción molar de oxígeno en el volumen alrededor del gas.

Ω = número de moles de oxígeno requeridos para una combustión estequiométrica de unidad de masa de combustible.

La teoría de Goldsmith y Penner^{4,5,6} es básicamente un refinamiento de la de Godsave. Donde se hace uso de todas las suposiciones. Las ecuaciones de conservación de la energía y de continuidad se aplican a capas esféricas de diámetro d_1' y d_2' donde $d_1 < d_1' < d_f$ y $d_f < d_2' < d_\infty$. Integrando se obtiene una expresión para la razón de masa quemándose, k y c se forman como funciones lineales de la temperatura.

$$k = k_f \left(\frac{T}{T_s} \right) \quad (4.3)$$

$$c = a' + b' T \quad (4.4)$$

La razón de masa quemándose:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2\pi k_i d_i}{T_f b' \left(1 - \frac{d_i}{d_f}\right)} \ln \left[1 + \frac{(T_f - T_s)}{Q} \left(a' + \frac{b'}{2}\right) (T_f - T_s) \right] - \frac{a'}{\varepsilon} \ln \left[\frac{(a' + b' T_f - \varepsilon)(a' + b' T_s + \varepsilon)}{(a' + b' T_f + \varepsilon)(a' + b' T_f - \varepsilon)} \right] \quad (4.5)$$

Donde:

$$\varepsilon = \sqrt{a'^2 - 2b' \left(Q - \frac{b'}{2} T_s^2 - a' T_s \right)} \quad (4.6)$$

k_i ≡ conductividad térmica del vapor de la mezcla de gases inertes a la temperatura T_s .

d_i ≡ diámetro de la gota.

a' , b' ≡ constantes.

Además esta teoría predice que d_f/d_i debe ser constante para los valores dados de los parámetros físico-químicos.

Estas mismas ecuaciones básicas han sido usadas por otros investigadores para obtener ecuaciones para la razón de masa quemándose. Por lo general emplean hipótesis acerca de las propiedades de la mezcla vapor-gas entre la superficie de la gota y la flama. Por ejemplo, Wise et al.⁷ suponen que ρD y c/k son constantes, mientras Hottel et al.⁸ usa un valor promedio logarítmico de k/c en esta región.

Algunos de estos investigadores también han derivado expresiones para la temperatura de la flama T_f , la fracción masa de vapor de combustible en la superficie de la gota, Y_f y la relación de los radios de la flama y la gota, r_f/r_i . Las expresiones encontradas por Wise et al. son las siguientes:

$$T_f = T_s + \frac{H - Q}{c} - \left[\frac{\left(\frac{H - Q}{c} \right) + T_s - T_g}{\left(1 + \frac{Y_{xco}}{i} \right)} \right], \quad (4.7)$$

$$\frac{r_f}{r_i} = \ln \frac{\left(\frac{H Y_{xco}}{Q i} \right)}{\ln \left(1 + \frac{Y_{xco}}{i} \right)}, \quad (4.8)$$

$$Y_F = 1 - \frac{Q}{H} \left(1 + \frac{i}{Y_x} \right). \quad (4.9)$$

Donde:

H ≡ calor de combustión.

T_g ≡ temperatura del gas ambiente.

i ≡ razón estequiométrica.

$Y_{x_{co}}$ = fracción molar del oxidante en el infinito.

Y_f = fracción masa del vapor de combustible en la superficie de la gota.

Además, por este método es posible deducir los perfiles de temperatura y composición en la flama alrededor de la gota.

Spalding^{9,10,11}, uno de los investigadores más importantes en la materia, ha atacado el problema en una manera un poco diferente. Ha postulado que la combustión se lleva a cabo en una película estancada adherida a la superficie de la gota. En este método, la razón del combustible y oxidante en la flama, y los siguientes procesos de transporte que ocurren en dicha película se consideran.

★ Difusión de oxígeno de afuera de la película hacia la superficie de la flama.

★ Transferencia de calor de la flama a la gota.

La solución de estas ecuaciones da:

$$\frac{dm}{dt} = 2\pi d \frac{k}{c} \ln(1+B) ,$$

(4.10)
donde

$$B = \frac{H M_{ox}}{Q Fm} + c \frac{(T_g - T_s)}{Q} . \quad (4.11)$$

B es conocido como el Número de Transferencia, y básicamente representa la diferencia en la propiedad de difusión del combustible en el gas ambiente y en la superficie de la gota. Posteriormente hemos de determinar una expresión para encontrar la razón de vaporización o combustión de las gotas, la cual ha de estar en términos de B, la fuerza impulsora para la transferencia de masa.

Por medio de este método también se pueden obtener expresiones que determinen T_f y d_f . Simplificando las ecuaciones (4.1), (4.2), (4.5) y (4.10), llegamos a que:

$$\frac{dm}{dt} = K_{10} d_f \quad (4.12)$$

suponiendo que los demás términos en estas 4 ecuaciones son constantes.

Donde:

K_{10} = constante.

d_f = diámetro de la gota.

Ya que la razón de la masa quemándose, dm/dt , se define como la razón de cambio de masa de la gota a través del tiempo, la ecuación (4.12) la podemos volver a escribir como:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\pi}{6} \rho_l d_1^3 \right) = K_{10} d_1 \quad (4.13)$$

Donde ρ_l , es la densidad de la gota, la cual se supone constante. Arreglando de nueva cuenta e integrando la ecuación (4.13) para las condiciones de frontera $d_1 = d_0$ en $t = 0$, y $d_1 = d$ en tiempo t , tenemos que:

$$d_0^2 - d^2 = -\frac{4K_{10}t}{\pi \rho_l} \quad (4.14)$$

$$d_0^2 - d^2 = \lambda t \quad (4.15)$$

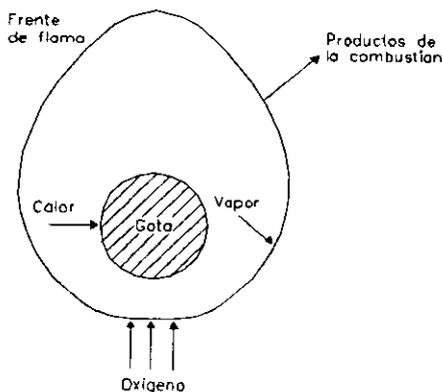
Esta última expresión se conoce como la "ley del diámetro al cuadrado" y está determinada por el término λ , conocido como "constante de combustión".

$$\lambda = -\frac{4K_{10}}{\pi \rho_l} \cdot 4 \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{\pi \rho_l d}$$

$$\lambda = \frac{8}{c} \frac{k}{\rho_l} \ln(1+B) \quad (4.16)$$

Esta última teoría desarrollada por Spalding^{9,10,11} ha de ser la que hemos de emplear en nuestro estudio de la combustión de un spray de heptano, por lo cual las ecuaciones (4.11), (4.15) y (4.16) serán las bases en el desarrollo de nuestro algoritmo de la simulación del spray dentro de la flama.

4.2.3 Convección forzada en una gota de spray.



Todas las teorías presentadas en el punto anterior, ignoran los efectos de la convección. En la realidad, las gotas siempre experimentan los efectos de la convección, ya sea natural, forzada o ambas. Existen diversas teorías que acoplan estos efectos, con el objeto de conocer la penetración de una gota de spray experimentando convección en el flujo de una flama difusiva. En este punto trataremos de repasar brevemente estas teorías, hasta llegar a la teoría que emplearemos.

Gráf. 4.3 Modelo de una gota en combustión con convección forzada.

La presencia de convección natural en una gota en combustión destruye la simetría esférica y por lo tanto distorsiona la flama. El cálculo de la razón de masa quemándose requeriría soluciones de las ecuaciones de conservación de energía, de continuidad y de Navier Stokes. Las condiciones de frontera serían un gran problema, y no se alcanzaría una linealidad debido a la forma exponencial de la ecuación de Arrhenius y los términos de la inercia en la ecuación de Navier Stokes, por lo cual, una solución analítica no sería posible.

La convección forzada puede afectar la combustión de una gota de diversas maneras, entre las más importantes tenemos:

- ★ Existe una desviación importante de la flama de una simetría esférica.
- ★ Las tasas locales de transferencia de calor y evaporación cambian sobre la superficie de la gota.
- ★ La razón de masa quemándose es mayor que la predicha por el modelo de simetría esférica.

El incremento en las tasas de combustión se debe principalmente a la reducción en el espesor de la película estancada en el frente de flama. Esto incrementa las concentraciones de oxígeno en la superficie de la flama y por lo tanto disminuye la distancia entre la flama y la superficie de la gota.

Para determinar la penetración de una gota de spray que experimenta convección forzada en un flujo dentro de un reactor, se requiere conocer el coeficiente de arrastre de las gotas quemándose y sin quemarse aún. Empecemos con el coeficiente de arrastre para esferas inertes que experimentan transferencia de momentum, él cual es un buen punto de inicio.

El cálculo del coeficiente de arrastre de una esfera requiere la solución de las ecuaciones de Navier-Stokes para el flujo alrededor de una esfera. Sin embargo, una solución analítica completa de la ecuación de Navier-Stokes no se ha obtenido para $Re > 1$ debido a los términos no lineales de la inercia. Rayleigh¹² demostró, sin embargo, que varios datos experimentales sobre C_D obtenidos de esferas lisas no rotando, moviéndose con velocidades constantes en un medio infinito pueden ser relacionados graficando C_D y Re en una curva, la cual se conoce como la curva estándar.

En regímenes de flujo viscoso con $Re < 0.1$, el flujo alrededor de la esfera modifica la simetría de la corriente. Para estas condiciones Stokes despreció los términos de inercia de la ecuación de Navier-Stokes y obtuvo la siguiente expresión para la fuerza de arrastre:

$$F = 3\pi\mu dv \quad (4.17)$$

Donde:

F = fuerza de arrastre.

d = diámetro de la esfera.

v = velocidad de la esfera relativa al fluido.

μ = viscosidad del fluido.

C_D está definida por la ecuación:

$$C_D = \frac{F}{\frac{1}{2} \rho_g v^2 A} \quad (4.18)$$

Donde:

$A \equiv$ área proyectada por la esfera ($\pi d^2/4$)

$\rho_g \equiv$ densidad el gas ambiente.

Por lo tanto, de acuerdo con la ley de Stokes:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (4.19)$$

Para el régimen de flujo de Ossen con $0.1 < Re < 1$, el comportamiento del flujo no es simétrico en las líneas de corriente a los lados de la esfera y las fuerzas de inercia empiezan a ser significativas. Ossen, sin embargo, linealizó las ecuaciones de Navier-Stokes considerando los términos de inercia importantes sólo en regiones del flujo lejos de la esfera. Goldstein¹³ resolvió las ecuaciones linealizadas por Ossen, obteniendo la siguiente expresión para C_D :

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + \frac{3}{16} Re - \frac{19}{1250} Re^2 + \frac{71}{20481} Re^3 \right] \quad (4.20)$$

Para $Re > 1$ las fuerzas de inercia llegan a ser significativas, aún en las regiones cercanas a la esfera. El flujo es más complicado, debido a la separación, a la aparición de la estela detrás de la esfera y su subsecuente desprendimiento a altos números de Reynolds. Para estas condiciones la aproximación de Ossen es inválida. Debido a la complejidad del flujo y la consecuente no linealidad de las ecuaciones de Navier-Stokes, aún no han sido obtenidas soluciones analíticas. Sin embargo, para $Re \leq 80$, han sido encontradas diversas soluciones numéricas, además que se han obtenido varias correlaciones entre C_D y Re . Algunas de estas soluciones se presentan a continuación:

1) Schiller y Naumann

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + 0.15 Re^{0.687} \right] \quad Re \leq 700 \quad (4.21)$$

2) Langmuir y Blodgett

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + 0.0197 Re^{0.63} + 0.0023 Re^{1.38} \right] \quad 1 < Re < 100 \quad (4.22)$$

3) Gumz Frossling

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{F_S} + \frac{1}{F_N} \quad 0.5 < Re < 2000 \quad (4.23)$$

Donde:

$F \equiv$ fuerza de arrastre final.

$F_S \equiv$ fuerza de arrastre obtenida con la ley de Stokes.

F_N = fuerza de arrastre residual encontrada usando los siguientes pseudo valores de arrastre C_D' .

$$\begin{array}{ll} C_D' = 0.08741 & 0.5 < Re < 8 \\ C_D' = 0.30 & 8 < Re < 300 \\ C_D' = 0.28 & 300 < Re < 2000 \end{array}$$

4) Zahm

$$C_D = \frac{24}{Re^{0.85}} + 0.48 \quad Re \leq 200000 \quad (4.24)$$

Soluciones numéricas de las ecuaciones de Navier-Stokes para $Re \leq 1$ muestran que la fuerza de arrastre en una esfera acelerada es una función compleja de Re y el modulo de la aceleración, ad/v^2 (donde $a \equiv$ aceleración de la esfera, $d \equiv$ diámetro de la esfera, $v \equiv$ velocidad de la partícula relativa al medio).

Crowe et al.¹⁴ resolvió la forma integro-diferencial de la ecuación tangencial del movimiento de una capa límite delgada de una esfera. Sus resultados indican que para $250 < Re < 1600$ la aceleración reduce el C_{DA} (coeficiente de arrastre de la esfera en presencia de aceleración). Sin embargo, para $ad/v^2 \leq 10^{-2}$, C_{DA} es insensible a los efectos de la aceleración.

Ingebo^{15,16} mientras estudiaba gotas individuales esféricas (20 a 120 μm de diámetro) en sprays acelerados de 140 a 160 ft/s^2 , reportó disminución en el C_{DA} y correlacionó su resultado por medio de la siguiente expresión:

$$C_D = \frac{27}{Re^{0.84}} \quad (4.25)$$

Lunnon¹⁷, sin embargo encontró que la aceleración incrementaba el C_{DA} de las esferas, la magnitud del incremento disminuía con el incremento de Re . Otros investigadores también sugieren un incremento de C_{DA} debido a la aceleración, dependiendo la magnitud exacta del régimen de flujo.

Los resultados de Richardson y Zaki^{18,19} sugieren que el C_D de una partícula en una nube es menor que el de una esfera aislada. Estableciendo que esta reducción es una función de la concentración de partículas.

Además de los efectos antes mencionados, otros factores como la intensidad de turbulencia, la forma de la partícula, su orientación, la rugosidad de la superficie, la frontera finita, el medio discontinuo, etc., pueden afectar el C_D .

La ecuación de movimiento de una gota evaporándose difiere de la de una esfera inerte por el término en el cual se toma en cuenta la fuerza inercial debido al flujo másico de la superficie de la gota. Esto afecta la fuerza de arrastre sobre la gota.

Spalding²⁰ mostró que el momentum del vapor efusivo altera los perfiles de velocidad dentro de la capa límite y permite el incremento en el espesor de esta capa. Como resultado, la fuerza de cizalla sobre la superficie de la gota (arrastre friccionante) es reducida.

En el caso de la combustión de la gota, debido a la expansión de la flama, los gases de combustión llenan las regiones de baja presión dentro de la esfera y por lo tanto reducen el arrastre.

Soluciones analíticas de las ecuaciones de Navier-Stokes para gotas bajo transferencia de masa sólo han sido obtenidas para sistemas con muchas idealizaciones en $Re \leq 1$.

Muggia²¹ determinó teóricamente el flujo alrededor de una esfera evaporándose en $Re \leq 1$, cumpliendo con la forma linealizada de las ecuaciones de Ossen para las ecuaciones de Navier-Stokes con ecuación de difusión. Usando las suposiciones de alrededores uniformes, temperaturas uniformes en la gota, velocidad tangencial cero y velocidad radial finita en la superficie de la gota, obtuvo la siguiente expresión:

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[\frac{2+B}{\left(2 + \frac{3B}{4}\right) - \frac{3}{16} Re(2+B)} - \frac{B(4+Re)}{3(2+B)} \right] \quad (4.26)$$

Donde:

$$B = c \frac{(T_g - T_s)}{Q}$$

T_g = temperatura del gas ambiente.

T_s = temperatura de la superficie de la gota.

Q = calor latente de vaporización.

c = calor específico del gas a una presión constante.

Los valores de C_D predichos por la ecuación anterior son considerablemente más bajos que los de la curva estándar. Esta ecuación ha demostrado ser válida para gotas en combustión con $Re \leq 1$. Para este caso B , el número de transferencia está definido como:

$$B = \frac{H}{Q} \frac{M_{ox}}{Fm} + c \frac{(T_g - T_s)}{Q}$$

Crowe et al.¹⁴ estudió analíticamente los efectos de la combustión sobre los coeficientes de arrastre de partículas aceleradas con $250 < Re < 1600$ y encontró un decremento en el arrastre cuando la relación del flujo másico en la corriente libre era más grande que 0.025.

Para tomar en cuenta los efectos de la intensidad en la transferencia de masa sobre los coeficientes de arrastre en platos planos en flujos laminares, Spalding propuso la siguiente correlación:

$$\frac{\bar{C}_D}{C_D} = \frac{\ln(1+B)}{B} \quad (4.27)$$

Donde:

\bar{C}_D \equiv coeficiente de arrastre en presencia de transferencia de masa.

C_D \equiv coeficiente de arrastre estándar.

Eisenklam et al.²² investigó los efectos de la intensidad de la transferencia de masa y flama sobre los coeficientes de arrastre de gotas líquidas, correlacionando sus resultados de evaporación y combustión de las gotas por:

$$\frac{\bar{C}_D}{C_D} = \frac{1}{1+B} \quad (4.28)$$

Donde el rango de Re es:

$$\begin{array}{ll} 0.1 < Re < 3 & \text{para gotas quemándose} \\ 0.1 < Re < 40 & \text{para gotas evaporándose} \end{array}$$

Tanto la ecuación (4.27) como la (4.28) dan valores de \bar{C}_D considerablemente más pequeños que la curva estándar.

Ingebo^{23,24} encontró que cuando las gotas de spray evaporándose y las esferas sólidas son aceleradas en una corriente de aire turbulento con $6 < Re < 400$, el C_D podía determinarse mediante la siguiente expresión:

$$C_D = \frac{27}{Re^{0.84}} \quad (4.29)$$

Para contabilizar el efecto de la transferencia de masa de la gota en combustión al coeficiente de arrastre, Spalding modificó la expresión anterior, obteniendo:

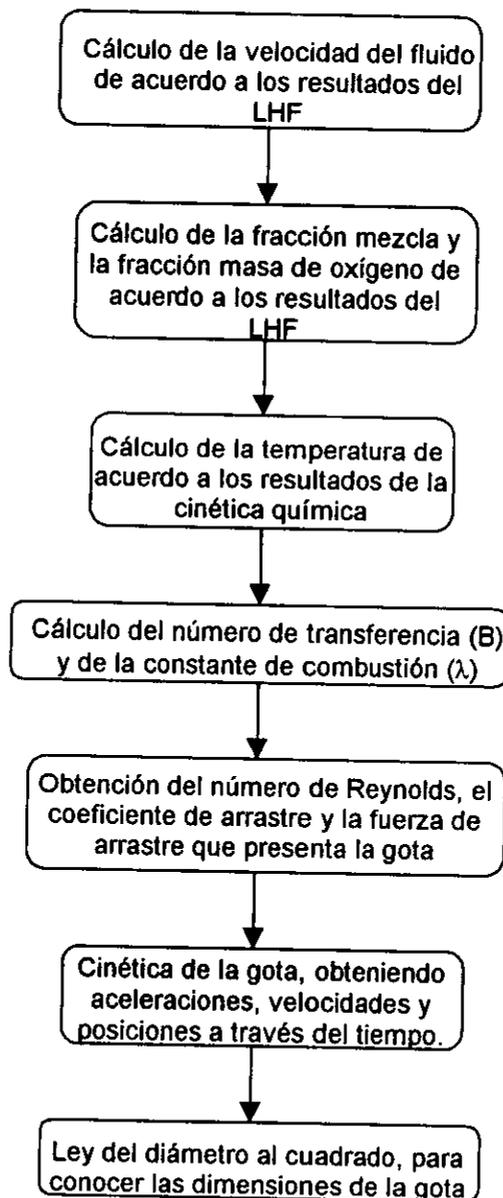
$$C_D = \frac{27}{Re^{0.84}} \frac{\ln(1+B)}{B} \quad (4.30)$$

En adición a estas teorías simplificadas, varios modelos sofisticados han sido desarrollados para procesos de inyección, atomización, etc., donde la distribución del tamaño de gotas y la balística de la gota han sido incluidas.

4.3 Vida de una gota de combustible en una flama difusiva.

4.3.1 Desarrollo del algoritmo.

En esta parte del trabajo estudiaremos los parámetros que va presentando una gota a través del tiempo durante su vida en la flama difusiva. En el siguiente diagrama mostramos los pasos a seguir, suponiendo que conocemos de antemano el diámetro inicial de la gota, su velocidad y ángulo de inyección.



Como se muestra, el primer paso será inyectar una gota de diámetro, velocidad y ángulo de inyección conocidos, y después aplicarle los demás pasos iterativamente con tamaños de paso definidos en el tiempo hasta que la gota desaparezca.

La velocidad del fluido la obtenemos de los resultados del LHF, estando determinada por la posición en X y Y de la gota en la flama. La obtención de las siguientes expresiones se explica detenidamente en el capítulo II de este trabajo.

$$U_c = 14.22U_0 \left(\frac{X}{D_i} \right)^{-0.937},$$

$$U_x = \frac{U_c}{\left(1 + 15^2 \left(\frac{Y}{X} \right)^2 \right)^2}.$$

Donde:

U_c = velocidad del fluido por la línea central

U_0 = velocidad con que el aire es inyectado

U_x = velocidad del fluido en cualquier punto X,Y

D_i = diámetro del inyector (aire)

X,Y = posición de la gota

También la fracción mezcla se obtiene a partir de los resultados del LHF, estando determinada por la posición de la gota en la flama.

$$F_c = 13.29 \left(\frac{X}{D_i} \right)^{-0.98},$$

$$F_m = \frac{F_c}{\left(1 + 15^2 \left(\frac{Y}{X} \right)^2 \right)^2}.$$

Donde:

F_c = fracción mezcla por la línea central

F_m = fracción mezcla

D_i = diámetro del inyector

Y,X = posición de la gota

La fracción masa del oxígeno depende de la fracción mezcla, la cual depende de la posición, y se obtiene a partir de la fracción masa de aire que contiene la flama en una posición determinada, considerando que la masa total de combustible y aire en la unidad de volumen es unitaria.

$$M_{aire} = (1 - F_m)M_T$$

$$M_{ox} = 0.21M_{aire}$$

si

$$M_T = 1$$

$$M_{ox} = 0.21(1 - Fm)$$

Donde:

M_{ox} \equiv fracción masa del oxígeno

M_T \equiv fracción masa total

Si $0 < Fm \leq 0.04$

$$T = -2.9e9Fm^4 + 3.07e8Fm^3 - 1.17e7Fm^2 + 215608Fm + 300$$

Si $0.04 < Fm \leq 0.5$

$$T = 125724Fm^4 - 180672Fm^3 + 95313Fm^2 - 22213Fm + 3160$$

Si $0.5 < Fm \leq 1$

$$T = 2012 - 1712Fm$$

La temperatura depende de la fracción mezcla que se encuentre en una posición determinada de la flama, para determinarla usaremos los resultados obtenidos en el capítulo anterior de cinética química.

El número de transferencia (B) y la constante de combustión, las obtendremos de las siguientes ecuaciones, analizadas en los puntos anteriores de este capítulo.

$$B = \frac{H M_{ox}}{Q F_{estq}} + c \frac{(T_a - T_b)}{Q}$$
$$\lambda = \frac{8 k}{c \rho_l} \ln(1 + B)$$

Donde:

H \equiv calor de combustión

Q \equiv calor latente de evaporación

M_{ox} \equiv fracción masa de oxígeno

F_{estq} \equiv fracción mezcla estequiométrica

c \equiv capacidad calorífica

T_a \equiv temperatura de la flama de acuerdo a la posición de la gota

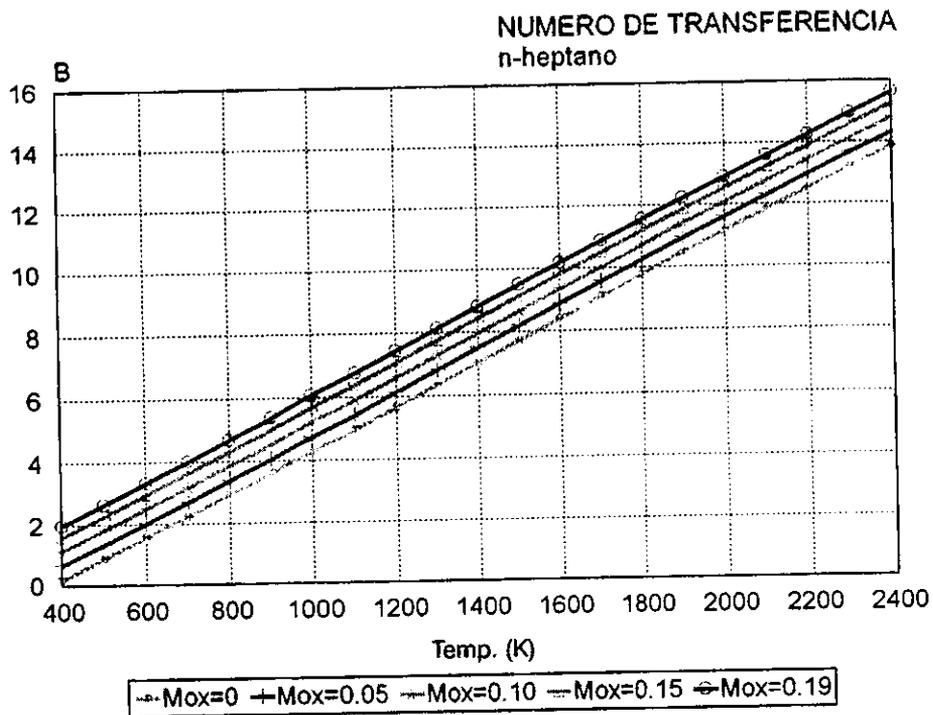
T_b \equiv temperatura de ebullición del combustible

ρ_l \equiv densidad del combustible líquido

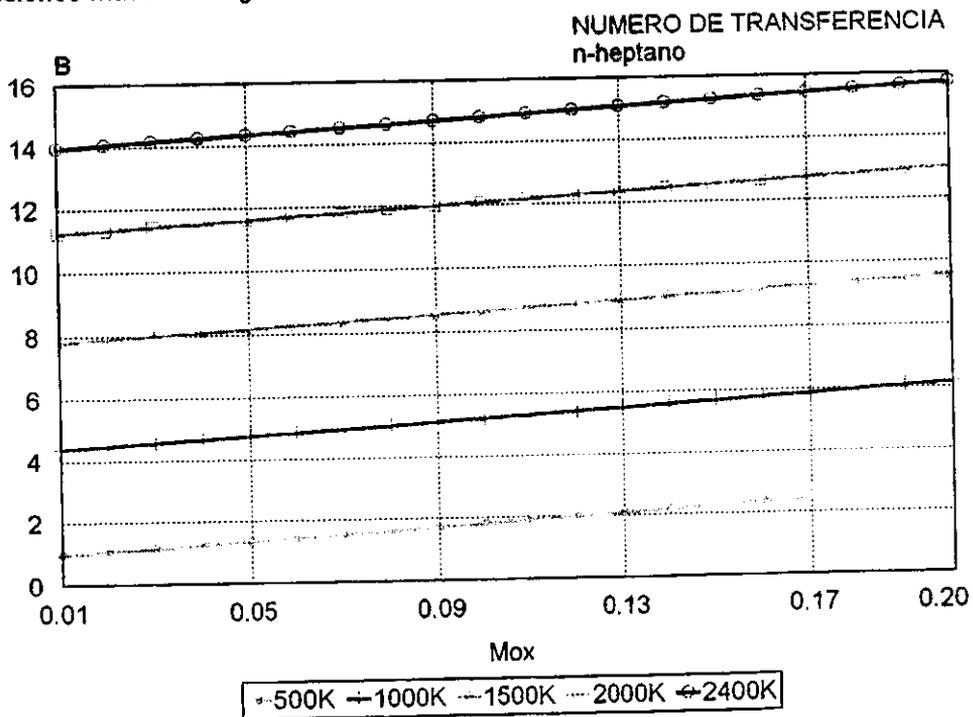
k \equiv conductividad térmica del combustible

Para nuestro caso, la combustión de una gota de heptano, los parámetros anteriores tienen los siguientes valores:

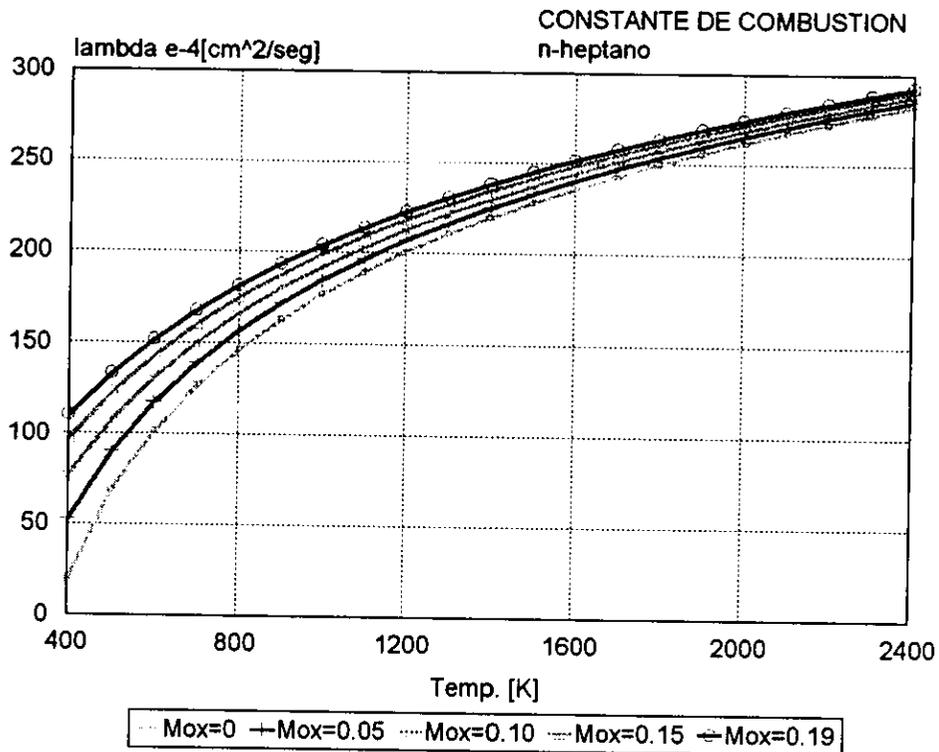
$$\begin{array}{llll} H = 10759 \text{ kcal / kg} & c = 0.58 \text{ kcal / kg K} & k = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cal / seg cm K} & F_{estq} = 15.17 \\ Q = 76 \text{ kcal / kg} & T_b = 372 \text{ K} & \rho_l = 0.684 \text{ gr / cm}^3 & \end{array}$$



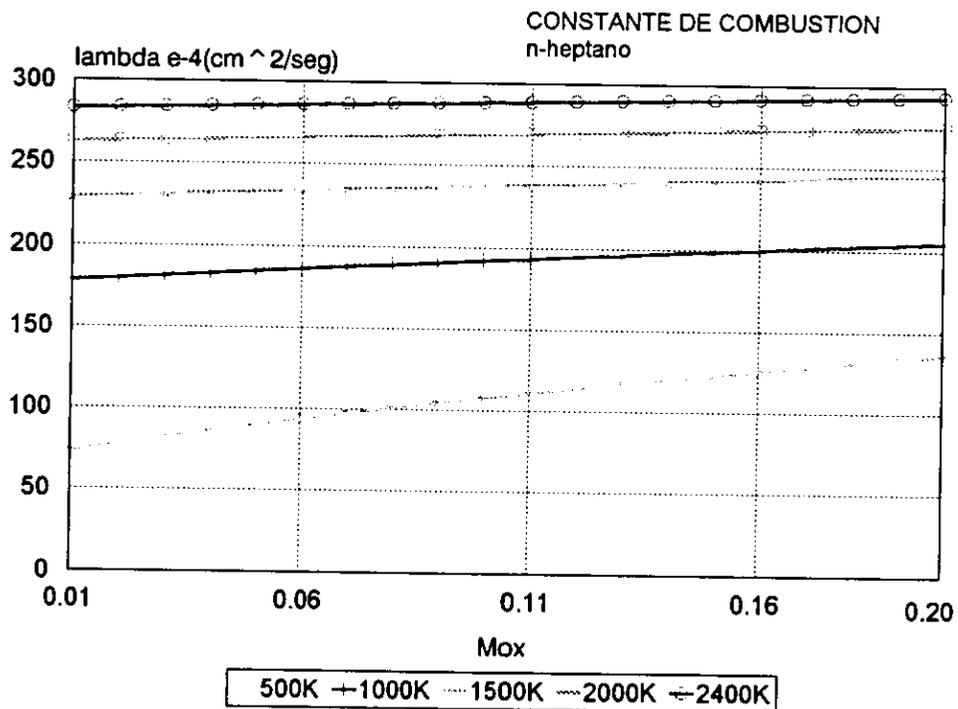
Gráf. 4.4 Número de transferencia para la combustión del heptano en función de la temperatura para diferentes fracciones masa de oxígeno.



Gráf. 4.5 Número de transferencia para la combustión del heptano en función de la fracción masa de oxígeno para diferentes temperaturas.



Gráf. 4.6 Constante de combustión del heptano en función de la temperatura para diversas fracciones masas de oxígeno.



Gráf. 4.7 Constante de combustión del heptano en función de la fracción masa de oxígeno para diversas temperaturas.

Las gráficas (4.4) y (4.5) muestran como se comporta el número de transferencia, a mayores fracciones masa de oxígeno y mayores temperaturas aumenta su valor; al igual, la constante de combustión es mayor a mayores fracciones masa de oxígeno y mayores temperaturas, gráficas (4.6) y (4.7).

Para obtener la fuerza de arrastre que va presentando la gota, habrá que calcular primero el número de Reynolds y el coeficiente de arrastre.

$$Re = \frac{\rho_f d |U - V|}{\mu_f}$$

$$C_D = \frac{27 \ln(1+B)}{Re^{0.84} B}$$

Donde:

ρ_f \equiv densidad del fluido (aire a presión atmosférica, 1.293 kg / m³)

μ_f \equiv viscosidad del fluido (aire a presión atmosférica, 0.0002 gr / cm seg)

d \equiv diámetro de la gota

U \equiv velocidad del fluido

V \equiv velocidad de la gota

$|U-V| = V_r$ \equiv velocidad relativa

B \equiv número de transferencia de combustión

Al considerar la gota como una esfera, podemos usar la siguiente expresión para determinar la fuerza de arrastre a partir del coeficiente de arrastre. Es importante señalar que tanto las velocidades del fluido y de la gota, como las fuerzas de arrastre son cantidades vectoriales, por lo cual hay que trabajarlas vectorialmente.

$$C_D(\bar{U} - \bar{V}) = \frac{\bar{F}}{\frac{1}{2} \rho_f |\bar{U} - \bar{V}| A}$$

Donde:

$$A = \pi \frac{d^2}{4}$$

$$\bar{U} = u_x \hat{i} + u_y \hat{j}$$

$$\bar{V} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j}$$

$$|\bar{U} - \bar{V}| = |(u_x - v_x) \hat{i} + (u_y - v_y) \hat{j}| = \sqrt{(u_x - v_x)^2 + (u_y - v_y)^2} = V_r$$

∴

$$\bar{F} = \frac{1}{8} \pi \rho_f d^2 (\bar{U} - \bar{V}) V_r$$

Si

$$\bar{F} = F_x + F_y$$

$$F_x = \frac{1}{8} \pi \rho_f d^2 V_r (u_x - v_x)$$

$$F_y = \frac{1}{8} \pi \rho_f d^2 V_r (u_y - v_y)$$

Donde:

\bar{F} ≡ fuerza de arrastre

F_x ≡ fuerza de arrastre en la componente X

F_y ≡ fuerza de arrastre en la componente Y

V_r ≡ velocidad relativa de la gota con el fluido

A ≡ área frontal de la esfera

Una vez conocida la fuerza de arrastre podemos encontrar la aceleración, velocidad y posición de la gota. Para lo cual suponemos que la gota se mueve con un movimiento rectilíneo uniformemente acelerado en cada intervalo de tiempo, entre más pequeño sea este intervalo más preciso serán los cálculos, con intervalos de 1 milisegundo es más que suficiente para nuestros propósitos.

$$\bar{F} = \frac{d\bar{P}}{dt} = m \frac{d\bar{V}}{dt} + \bar{V} \frac{dm}{dt}$$

pero

$$\bar{V} \frac{dm}{dt} \approx 0$$

∴

$$\bar{F} = m \frac{d\bar{V}}{dt} = m\bar{a}$$

despejando en las 2 componentes

$$a_x = \frac{F_x}{m} \quad a_y = \frac{F_y}{m}$$

donde

$$m = \rho_l Vol_{gota} = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho_l$$

Finalmente

$$v_x = v_{x0} + a_x t \quad x = x_0 + v_x t + \frac{1}{2} a_x t^2$$

$$v_y = v_{y0} + a_y t \quad y = y_0 + v_y t + \frac{1}{2} a_y t^2$$

Donde:

a_x, a_y ≡ aceleración de la gota en ambas direcciones

v_{x0}, v_{y0} ≡ velocidad inicial de la gota en ambas direcciones

v_x, v_y ≡ velocidad final de la gota en ambas direcciones

x_0, y_0 ≡ posición de la gota inicial

x, y ≡ posición de la gota final

m ≡ masa de la gota

t ≡ incremento de tiempo (1 msec)

Finalmente, calcularemos el nuevo diámetro de la gota, por medio de la ley del diámetro al cuadrado.

$$d^2 = d_0^2 - \lambda t$$

Cuando λt es mayor que d_0^2 la gota prácticamente a desaparecido, por lo cual lo tomaremos como criterio para darle fin a la vida de la gota.

4.3.2 Aplicación y resultados del algoritmo.

Una vez desarrollado el algoritmo, podemos proceder a implementarlo en un programa de computación para obtener la simulación de la vida de una gota. Este programa se presenta en el apéndice F.

A manera de ejemplo, veamos los resultados que se obtienen con los siguientes parámetros:

Diámetro inicial de la gota: 250 μm
 Velocidad inicial de la gota: 40 m / seg
 Ángulo de inyección de la gota: 3°
 Diámetro del inyector de aire: 7 mm
 Gasto de aire: 1.583 lt / seg

Tiempo [mseg]	Diám. [μm]	X [cm]	Y [cm]	v_x [m/s]	v_y [m/s]	Fm	T [K]
0	250	0.00	0.00	39.9	2.09	1	300
1	248	3.96	0.208	39.3	2.06	1	365
2	245	7.87	0.413	38.8	2.04	0.750	727
3	242	11.74	0.615	38.4	2.01	0.750	727
4	238	15.56	0.815	38.0	1.991	0.629	935
5	234	19.34	1.014	37.7	1.974	0.477	1151
6	229	23.1	1.210	37.3	1.957	0.385	1187
7	224	26.8	1.405	37.0	1.940	0.324	1209
8	219	30.5	1.598	36.7	1.923	0.280	1220
9	214	34.1	1.790	36.4	1.905	0.246	1234
10	209	37.8	1.979	36.0	1.887	0.221	1256
11	203	41.4	2.16	35.7	1.869	0.200	1285
12	197.7	44.9	2.35	35.3	1.851	0.1831	1320
13	191.7	48.4	2.54	35.0	1.832	0.1689	1359
14	185.4	51.9	2.72	34.6	1.812	0.1569	1399
15	178.8	55.3	2.90	34.2	1.792	0.1466	1441
16	171.9	58.7	3.08	33.8	1.772	0.1377	1482
17	164.6	62.1	3.25	33.4	1.750	0.1298	1523
18	156.8	65.4	3.43	32.0	1.728	0.1229	1563
19	148.7	68.7	3.60	32.5	1.704	0.1168	1601
20	139.9	71.9	3.77	32.0	1.679	0.1114	1638
21	130.4	75.1	3.93	31.5	1.652	0.1065	1673
22	120.1	78.2	4.10	31.0	1.621	0.1021	1707
23	108.8	81.3	4.26	30.3	1.587	0.0981	1739
24	96	84.3	4.42	29.5	1.548	0.0944	1770
25	81	87.2	4.57	28.6	1.501	0.0912	1799
26	63	90.0	4.72	27.5	1.439	0.0882	1826
27	36	92.6	4.85	25.7	1.346	0.0855	1851

T [mseg]	λ 10^{-4} [cm/s]	B	Re	C_D $*10^{-2}$	F_x -10^{-7} [N]	F_y -10^{-8} [N]	a_x [-m/s]	a_y [-m/s]
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1	107.4	1.903	646	6.59	33.4	17.50	596	31.3
2	144.4	3.19	631	5.39	26.0	13.65	478	25.0
3	144.4	3.19	616	5.50	25.3	13.27	481	25.2
4	180.7	5.01	601	4.48	19.63	10.29	387	20.3
5	209	6.94	586	3.81	15.87	8.32	328	17.20
6	215	7.40	570	3.76	14.82	7.77	324	16.98
7	218	7.69	554	3.77	14.02	7.35	325	17.07
8	220	7.85	538	3.81	13.37	7.01	330	17.34
9	222	8.03	521	3.86	12.73	6.67	336	17.65
10	224	8.24	504	3.91	12.06	6.32	342	17.95
11	227	8.51	487	3.95	11.37	5.96	348	18.24
12	230	8.81	470	3.99	10.67	5.59	354	18.55
13	233	9.13	451	4.03	9.98	5.23	361	18.91
14	237	9.46	434	4.08	9.31	4.88	369	19.35
15	240	9.79	415	4.14	8.66	4.54	379	19.89
16	243	10.13	396	4.22	8.03	4.21	392	20.6
17	246	10.45	376	4.32	7.43	3.89	408	21.4
18	248	10.77	356	4.45	6.83	3.58	427	22.4
19	251	11.07	335	4.60	6.26	3.28	452	23.7
20	253	11.36	313	4.79	5.69	2.98	483	25.3
21	256	11.64	290	5.02	5.13	2.69	523	27.4
22	258	11.91	266	5.32	4.57	2.40	575	30.2
23	260	12.16	241	5.72	4.02	2.10	646	33.9
24	262	12.40	213	6.24	3.45	1.807	748	39.2
25	263	12.63	183.7	7.00	2.86	1.501	903	47.4
26	265	12.84	150.5	8.19	2.25	1.179	1175	61.6
27	266	13.04	111.6	10.42	1.57	0.825	1778	93.2

En estas dos tablas se muestran las diversas características que va presentando una gota dentro de una flama, así tenemos que la vida de una gota de diámetro inicial de 250 μm es aproximadamente de 30 milisegundos, la ley del diámetro al cuadrado nos permite estudiarla hasta que ésta alcanza un diámetro del 14.4% del inicial. Por otro lado los valores de B, λ , Re y C_D dan valores dentro de los intervalos esperados, por lo cual es correcto emplear toda la teoría explicada anteriormente.

En la gráfica (4.8) presentamos las posiciones y tamaño relativo que va presentando una gota con los datos del ejemplo, observando que la trayectoria que sigue, se acerca más a una recta que a una parábola debido al ángulo de inyección y la velocidad de la gota que es relativamente alta. Mientras que en la gráfica (4.9) se esquematizan los diámetros de la gota durante cada milisegundo de vida.

2160 < T < 2415

1680 < T < 1920

1440 < T < 1680

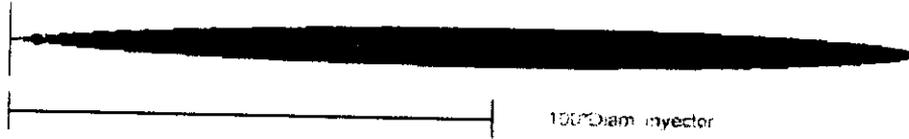
1200 < T < 1440

960 < T < 1200

720 < T < 960

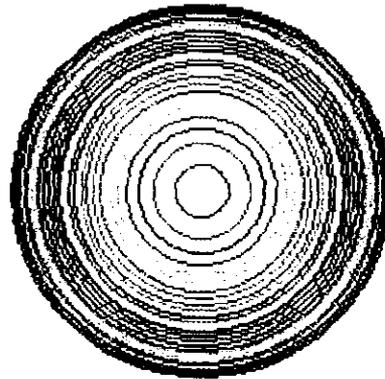
480 < T < 720

300 < T < 480



Gráf. 4.8 Esquematación del tamaño y posición de la gota en la flama, usando como fondo el perfil de temperaturas.

[mseg]	d [10 ⁻⁶ m]
2	244.91
3	241.9429
4	238.1791
5	233.7525
6	229.1176
7	224.3122
8	219.2433
9	214.0033
10	208.945
11	203.440
12	197.702
13	191.709
14	185.434
16	171.928
17	164.625
18	156.896
19	148.680
20	139.896
21	130.4362
22	120.304
23	109.48
24	96.02831
25	81.17
26	62.77027
27	35.73949



Gráf. 4.9 Variación del diámetro de la en función del tiempo.

4.4 Aplicación del algoritmo de vida de una gota a todo el spray.

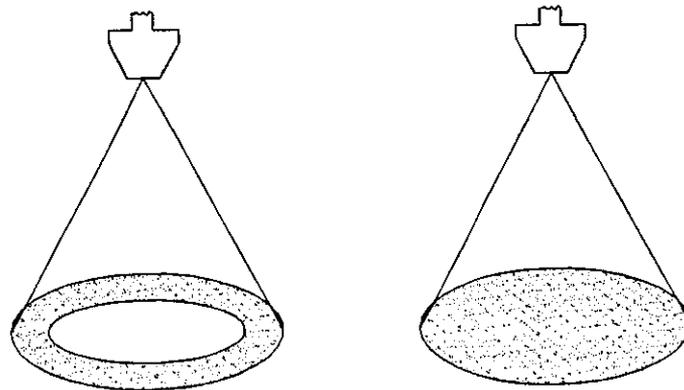
4.4.1 Atomizadores.

El diseño de los atomizadores juega un papel fundamental en los sistemas de combustión, ya que de ellos depende la descarga del combustible dentro de la flama, entre mejor distribución se tenga del spray, mejores eficiencias de combustión se obtendrán.

Antes de aplicar el algoritmo de vida de una gota a todo el conjunto de gotas de un spray, es necesario determinar el tipo de atomizador a emplear, conociendo su distribución de tamaños, de velocidades y ángulo de inyección. En este trabajo no pretendemos hacer un análisis de los diversos tipos de atomizadores, sólo pretendemos designar un atomizador específico a nuestro problema.

En general podemos clasificar a los atomizadores para la combustión de spray en dos clases:

- 1) Atomizadores a presión. Como su nombre lo sugiere, se basan en la conversión de presión a energía cinética para alcanzar la alta velocidad relativa entre la gota y el gas ambiente. La mayoría de los atomizadores empleados en calderas son de este tipo, encontrando entre ellos los de orificio plano, los simplex, los duplex, etc.
- 2) Atomizadores de flujos paralelos. En estos atomizadores, el spray se forma ayudado por un flujo a alta velocidad del gas oxidante pasando a través del inyector.



Cono hueco

Cono sólido

Gráf. 4.10 Spray producido por un atomizador simplex.

El atomizador que hemos de emplear es uno del tipo simplex, también conocido como atomizador a presión con torbellino, el cual consiste en inyectar el líquido a una alta presión con un movimiento de remolino, bajo una fuerza centrífuga, obteniendo así

un spray en forma de cono. Dicho cono puede ser sólido o hueco, es decir si las gotas ocupan todo el volumen, o solo la periferia del cono, gráfica (4.10). Nuestro atomizador propuesto ha de ser uno de cono sólido, pero no hemos de considerar el efecto del remolino, ya que nuestro modelo de flama no lo incluye.

4.4.2 Características de la atomización.

Toda simulación numérica de un spray requiere información de la distribución de tamaños de las gotas y velocidades producidas por el inyector. Obtener esta información no es fácil, ya que el proceso de la formación del spray incluye procesos complicados, como son el rompimiento del chorro de líquido primario, seguido por el rompimiento de las gotas y la colisión entre ellas. A parte de que es extremadamente difícil medir las características de las gotas a la salida del inyector. Por lo cual, esta información se obtiene de promedios de mediciones hechas a ciertas distancias del inyector.

Existen diversos métodos para realizar estas mediciones, los cuales los podemos agrupar en tres categorías:

1) Métodos mecánicos.

- ★ Colección de gotas en celdas.
- ★ Fundición de cera por el impacto de las gotas.
- ★ Técnicas de congelamiento de gotas.

2) Métodos eléctricos.

- ★ Hilos metálicos cargados.
- ★ Técnica de Wicks-Dukler.

3) Métodos ópticos.

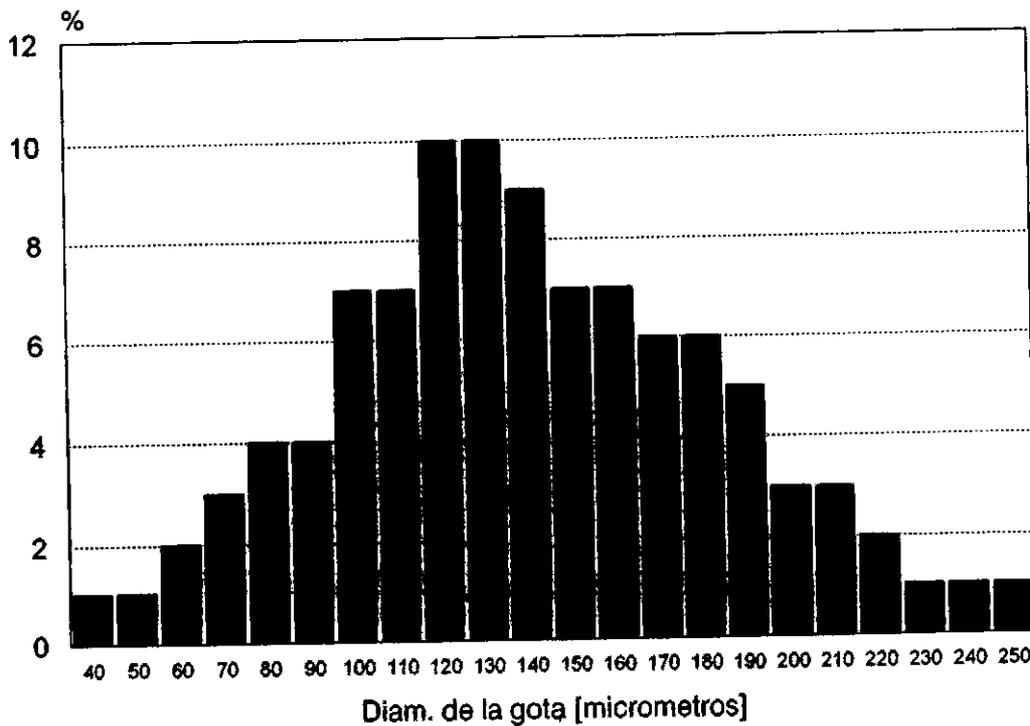
- ★ Fotografía de alta velocidad.
- ★ Analizadores de spray escaneando imágenes de televisión.
- ★ Holografía.
- ★ Contadores laser de partículas.
- ★ Interferometría de luz dispersa.
- ★ Técnicas de dispersión de luz.

En la actualidad, los métodos ópticos han sido los que más se han desarrollado, mejorando su precisión y rango de aplicación. La distribución de tamaños de las gotas que hemos de emplear se basa en un método óptico.

En ausencia de un modelo o mecanismo fundamental en el cual se pueda construir una teoría acerca de la distribución de tamaño de las gotas, se han propuesto diversas funciones y expresiones matemáticas basadas en la probabilidad y estadística de las mediciones hechas con los métodos antes mencionados, o bien, simplemente usando consideraciones meramente empíricas. Entre las funciones matemáticas y empíricas de distribuciones más comunes, encontramos las siguientes:

- ★ Distribución normal.
- ★ Distribución logarítmica normal.
- ★ Función de Nukiyama y Tanasawa.
- ★ Función de Rosin-Rammler.
- ★ Función modificada de Rosin-Rammler.

Para nuestro trabajo, no emplearemos ninguna de estas distribuciones, si no vamos a utilizar los resultados de Glover et al²⁵. usando un método de interferometría laser para medir el tamaño de las gotas en inyectores de gasolina a 200 mm del inyector. Esta distribución es la que se presenta en el siguiente histograma.



Gráf. 4.11 Porcentaje de gotas en un spray de gasolina a 200 mm del inyector.

Es muy común que las distribuciones de tamaño de gota sean representadas por un diámetro promedio, en lugar de manejar toda la distribución. Esto facilita el manejo de cálculos avanzados de transferencia de masa, evaporación, difusión molecular, equilibrio de combustión y principalmente facilitan la comparación entre una distribución y otra. El diámetro promedio más difundido es el "Sauter Mean Diameter" (SMD), y representa el diámetro de una gota cuya relación superficie a volumen es equivalente a la de todo el spray entero.

$$SMD = \frac{\sum N_i R_i^3}{\sum N_i R_i^2}$$

Donde:

R = radio de la gota

N = número de gotas

De acuerdo a esta expresión, la distribución que proponemos tiene un SMD = 82.58 μm .

4.4.3 Generación y análisis del spray.

Resumiendo, el spray que hemos de simular numéricamente tiene los siguientes parámetros:

Tipo de atomizador:	Simplex de cono sólido.
Diámetro del inyector (aire):	7 mm
Distribución de tamaño de gota:	Histograma para un spray de gasolina, (diámetros de 40 a 250 μm).
Distribución de velocidades:	Aleatoria (25 – 50 m/s).
Distribución de ángulo de inyección:	Aleatoria ($\theta = 30^\circ$).
Combustible:	n-heptano (0.1846 cm^3/s , 0.1262 gr/s).
Fluido oxidante:	Aire (1.583 lt/s, 1.9158 gr/s).

Es importante señalar que el spray que vamos a generar en este estudio, corresponde a una flama prototipo, en la cual se inyecta la cantidad de combustible estequiométrica. El gasto de combustible y aire está determinado por la velocidad de salida de éste (28 m/s) y la longitud de la flama, 3.5 m, como se determinó en el capítulo II, al analizar los resultados del LHF.

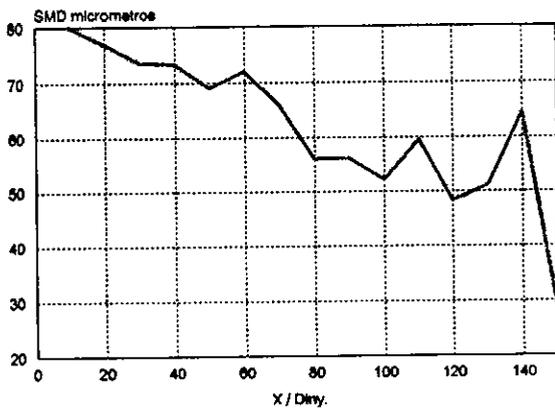
Durante la simulación se inyectan paquetes de $1.846 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ de gotas de acuerdo a la distribución de tamaño, cada milisegundo, y a la vez se aplica el algoritmo de la vida de una gota a cada una de ellas, hasta que desaparecen. Obteniendo así, un spray en estado permanente, en el cual se inyectan nuevas gotas y a la vez desaparecen otras.

Los resultados que obtenemos con este algoritmo son el SMD y el volumen de combustible que se van presentando a lo largo de la flama y radialmente. El programa de computo se presenta en el apéndice G.

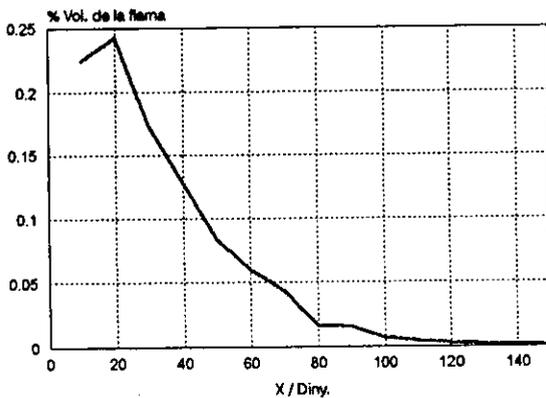
Así, para un instante del spray propuesto, obtenemos los siguientes resultados, determinando la longitud de la flama por la expresión X/D_{inyector} :

X / D_{inyector}	SMD [μm]	Vol. $10^{-6}[\text{cm}^3]$	Vol. / Vol. Total
10	79.9	230	0.224
20	77.0	250	0.244
30	73.7	177.4	0.173
40	73.3	131.0	0.127
50	69.1	86.7	0.0846
60	72.0	61.9	0.0605
70	65.7	44.9	0.0439
80	56.0	11.94	0.01165
90	56.1	11.85	0.01156
100	52.2	7.26	0.00708
110	59.5	4.46	0.00435
120	48.2	3.08	0.00300
130	51.2	2.17	0.00212
140	64.5	1.779	0.001736
150	28.6	0.393	0.000383
160	0.00	0.00	0.00

Volumen total de combustible en la flama en un instante: $1.025 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$.
 SMD en toda la flama: $73.7 \mu\text{m}$.



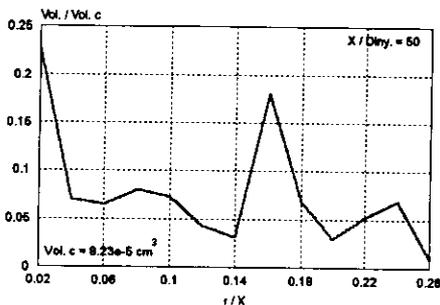
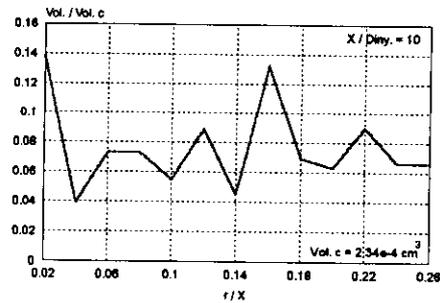
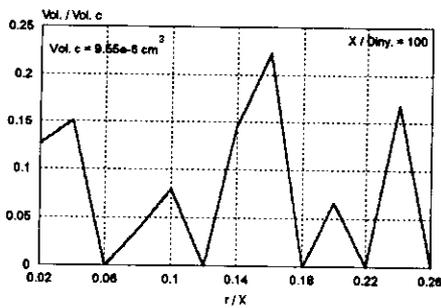
Gráf. 4.12 SMD contra distancia horizontal d e la flama prototipo propuesta en un instante determinado.



Gráf. 4.13 Porcentaje de volumen contra distancia horizontal de la flama prototipo propuesta en un instante determinado.

Los resultados del volumen porcentual de acuerdo a la posición radial (V_{xy}/V_x), son los siguientes para diferentes longitudes de la flama:

r / X	$X / D_{inector} = 10$	$X / D_{inector} = 50$	$X / D_{inector} = 100$
0.02	0.1386	0.227	0.1261
0.04	0.0389	0.0705	0.1510
0.06	0.0730	0.0649	0
0.08	0.0730	0.0803	0.0382
0.10	0.0549	0.0727	0.0792
0.12	0.0887	0.0427	0
0.14	0.0451	0.0311	0.146
0.16	0.1327	0.1809	0.223
0.18	0.0695	0.0681	0
0.20	0.0631	0.0298	0.0662
0.22	0.0902	0.0522	0
0.24	0.0661	0.0691	0.1692
0.26	0.0659	0.00995	0
0.28	0.00	0.00	0.00
$V_x \cdot 10^{-6} [cm^3]$	230	86.7	7.26



Gráf. 4.14 Porcentaje de volumen radial (V_{xy}/V_x) de la flama prototipo propuesta en un instante determinado para tres distancias diferentes.

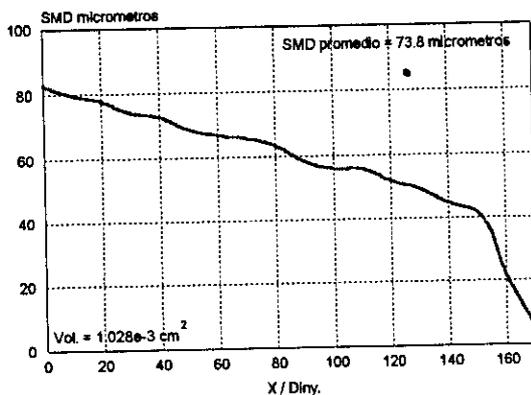
Estos resultados los obtuvimos de forma integral, es decir para intervalos definidos sumamos los volúmenes de las gotas que se encontraban en dicho intervalo. Así, para los resultados del SMD y el volumen porcentual en función de la longitud de la flama, dividimos ésta en secciones de diez veces el diámetro del inyector, encontrando que el spray desaparecía en una distancia aproximada de 16 veces el diámetro del inyector, en cada una de esas secciones sumamos las gotas que

aparecían en cada uno de los intervalos. De manera similar obtuvimos los resultados del volumen porcentual radial, V_{xy}/V_x , donde V_{xy} representa el volumen de gotas en una sección radial de un intervalo definido en X, mientras que V_x representa el volumen total en el intervalo de X.

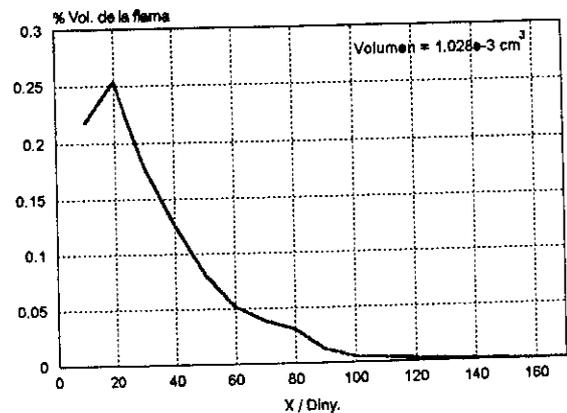
4.4.4 Resultados y conclusiones.

Para tener una mejor apreciación de los resultados que obtuvimos en el inciso anterior, habremos de correr el programa 10 veces y obtener finalmente un promedio.

X / D _{inyector}	SMD [μm]	Vol. / Vol. Total
10	79.6	0.218
20	77.7	0.254
30	74.1	0.180
40	72.6	0.126
50	68.8	0.0805
60	66.9	0.0517
70	65.7	0.0384
80	63.4	0.0304
90	58.5	0.0118
100	56.0	0.00526
110	55.9	0.00404
120	52.0	0.00271
130	49.5	0.001501
140	44.9	0.00100
150	41.7	0.000468
160	21.7	0.000146
170	5.78	$1.154 \cdot 10^{-5}$
180	0.00	0.00

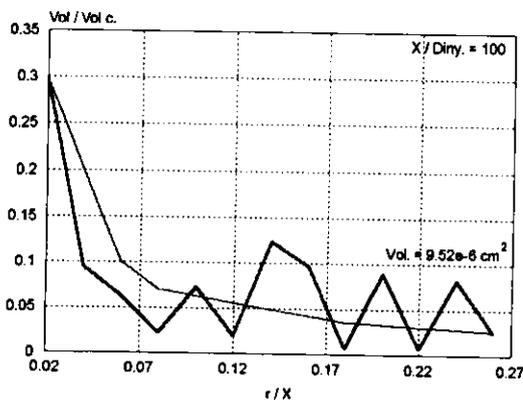
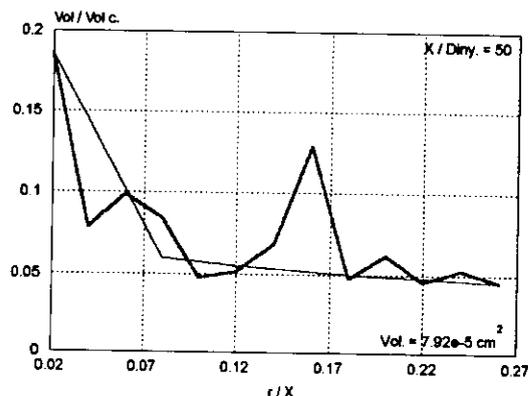
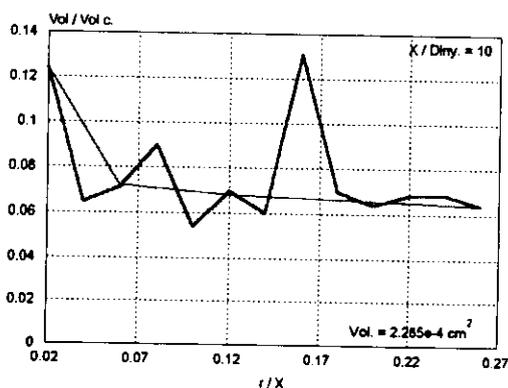


Gráf. 4.15 SMD contra distancia horizontal de la flama prototipo propuesta en un instante determinado.



Gráf. 4.16 Porcentaje de volumen contra distancia horizontal de la flama prototipo propuesta en un instante determinado.

r/X	$X/D_{\text{inyector}} = 10$	$X/D_{\text{inyector}} = 50$	$X/D_{\text{inyector}} = 100$
0.02	0.1241	0.1856	0.298
0.04	0.0645	0.0786	0.0945
0.06	0.0713	0.0991	0.0630
0.08	0.0899	0.0844	0.0218
0.10	0.0540	0.0475	0.073
0.12	0.0698	0.0516	0.0195
0.14	0.0601	0.0689	0.1237
0.16	0.131	0.1287	0.0966
0.18	0.0698	0.0478	0.00608
0.20	0.0638	0.0621	0.0889
0.22	0.0682	0.0456	0.00655
0.24	0.0684	0.0528	0.0816
0.26	0.0637	0.0454	0.0254
0.28	0.00	0.00	0.00
$V_x \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3]$	228	79.2	9.51



Gráf. 4.17 Porcentaje de volumen radial (V_{xy}/V_x) de la flama prototipo propuesta en un instante determinado para tres distancias diferentes.

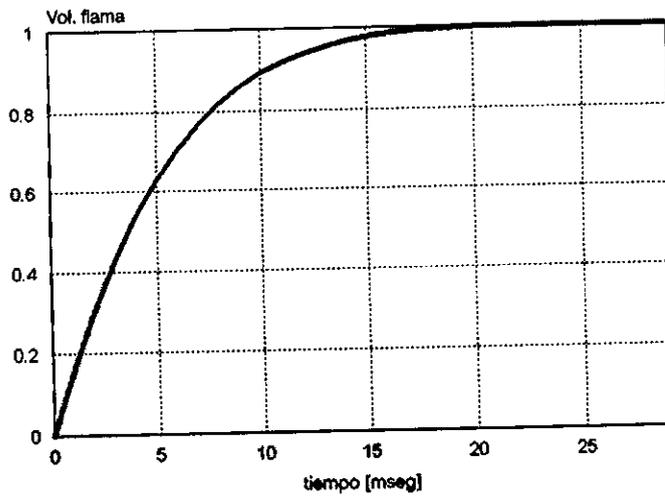
Con estos resultados observamos como tiende a disminuir el SMD cuando avanzamos en el eje de las abscisas dentro de la flama. Mientras que el volumen de la flama tiende a aumentar hasta una distancia aproximada a 20 veces el diámetro del inyector, debido a que en esa distancia aún no comienza la combustión del spray, por que aún el aire no se ha mezclado lo suficiente con el combustible, y la mezcla es bastante pobre en aire. A partir de esa distancia comienza a decaer el porcentaje del volumen en forma parabólica hasta una distancia entre 140 y 150 veces el diámetro del

inyector, a partir de esa distancia podemos considerar que todo el combustible se ha evaporado.

En la gráfica (4.17) observamos como disminuye el volumen conforme la distancia radial va aumentando. La línea punteada nos representa la tendencia de cómo disminuye el volumen, mientras que la línea continua muestra los valores promedios; habría que realizar más pruebas para obtener más valores y al promediarlos la línea continua se acercaría más a la punteada.

Haciendo una modificación al algoritmo anterior, podemos encontrar como va aumentando el volumen del spray en su fase transitoria en función del tiempo. En la siguiente gráfica se ilustra como va aumentando el volumen, suponiendo que el volumen en estado estacionario es unitario.

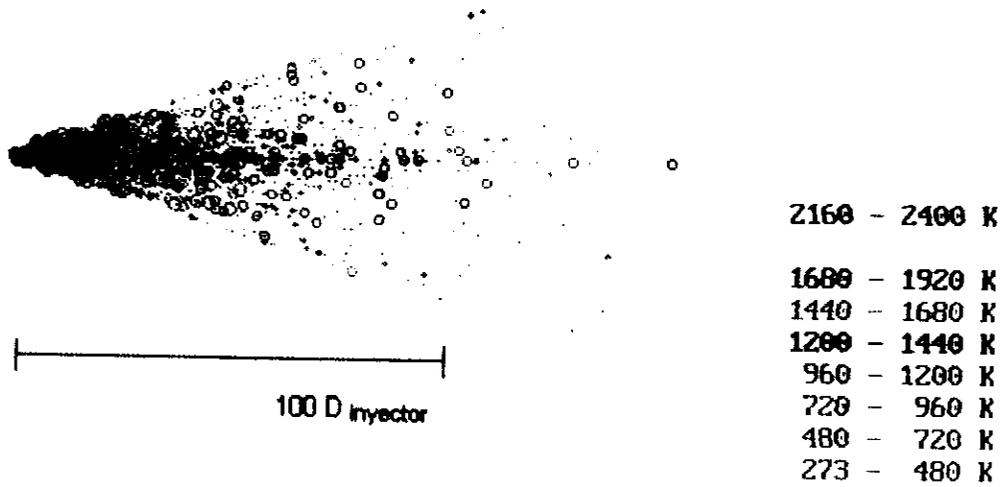
Tiempo [mseg]	Volumen %
0	0.1605134
1	0.3024248
2	0.4274102
3	0.5356333
4	0.6270751
5	0.7032048
6	0.7668467
7	0.8179767
8	0.8599450
9	0.8928888
10	0.9171537
11	0.9387214
12	0.9536922
13	0.9678633
14	0.9776745
15	0.9849654
16	0.9901215
17	0.9939761
18	0.9962924
19	0.9974495
20	0.9981560
21	0.9996337
22	0.9997274
23	0.9997497
24	0.9997566
25	0.9997785
26	0.9998315
27	0.9998420
28	0.9998673
29	1



Gráf. 4.18 Volumen del spray en estado transitorio.

Así, tenemos que el spray completo se forma aproximadamente en un tiempo de 29 milisegundos. Es lógico que al ir avanzando el tiempo, el volumen vaya aumentando lentamente, ya que las gotas van alcanzando una mayor distancia, en la cual se van mezclando mejor con el aire y por lo tanto su evaporación y combustión es mayor.

Finalmente presentamos esquemáticamente todo el spray, con el tamaño relativo de las gotas, su posición y temperatura.



Gráf. 4.18 Esquema de un spray de heptano en combustión.

En esta gráfica apreciamos que la longitud máxima de las gotas del spray es 170 veces el diámetro del inyector (119 cm), siendo menos de la mitad de la longitud total de la flama (3.5 m). La flama alcanza una mayor longitud debido a que una vez que el spray ha desaparecido, queda todo el combustible evaporado por quemarse.

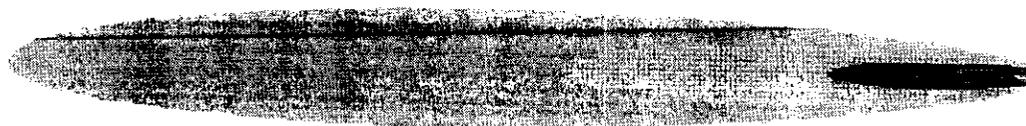
4.5 Referencias.

- 1.- G.A. Godsave, 4th Symposium International on Combustion, Williams and Wilkins, pág. 818, Baltimore 1953.
- 2.- G.A. Godsave, N.G.T.E. Report-R-66, 1958.
- 3.- V.D. Long, **A simple theoretical model of droplet combustion**, J. Inst. Fuel, Vol. 37, pág. 522, 1964.
- 4.- M. Goldsmith y S.S. Penner, Jet propulsion, No. 24, pág. 245, 1954.
- 5.- S.S. Penner, **Chemical rocket propulsion and combustion research**, Godon and Breach Science Publishers Inc., pág. 45, Nueva York 1962.
- 6.- S.S. Penner, **Chemistry problems in jet propulsion**, Pergamon Press, pág. 267, Nueva York 1967.
- 7.- H. Wise, J. Lorrel y B.J. Wood, 5th Symposium International on Combustion, Reinhold, pág. 132, Nueva York 1955.
- 8.- H.C. Hottel, G.C. Williams y H.C. Simpson, 5th Symposium International on Combustion, Reinhold, pág. 101, Nueva York 1955.
- 9.- D.B. Spalding, Fuel, 29,2, 1950.
- 10.- D.B. Spalding, 4th Symposium International on Combustion, Williams and Wilkins, pág. 847, Baltimore 1953.
- 11.- D.B. Spalding, 4th Symposium International on Combustion, Williams and Wilkins, pág. 847, Baltimore 1953.
- 12.- E. Rayleigh, Phil. Mag., 5, B4:59, 1892.
- 13.- S. Goldstein, Proc. Roy. Soc., 123^a, pág. 225, Londres 1929.
- 14.- C.T. Crowe, J.A. Nicholss y R.B. Morrison, 9th Symposium International on Combustion, Academic Press, pág. 395, Londres 1963.
- 15.- R.D. Ingebo, N.A.C.A.T.N. 3265, 1954.
- 16.- R.D. Ingebo, N.A.C.A.T.N. 3762, 1956.
- 17.- L.B. Torobin y W. Gauvin, pág. 224, 1959.

- 18.- J.F. Richardson y W.N. Zaki, Chem. Engng. Sci., No.3, pág. 65, 1954.
- 19.- J.F. Richardson y W.N. Zaki, Trans. Inst. Chem. Engng., No. 32, pág. 35, 1954.
- 20.- D.B. Spalding, **Some fundamentals of combustion vol. 2**, Butterworths Scientific publications, Londres 1955.
- 21.- A. Muggia, **L'Aerotecnica**, 36, 127, R.A.E. Translation 679, Ministry of Supply, E.C.2, 1956.
- 22.- P. Eisenklam, S.A. Arunachalam y J.A. Weston, 11th Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pág. 715, 1967.
- 23.- R.D. Ingebo, N.A.C.A.T.N., 3265, 1954.
- 24.- .- R.D. Ingebo, N.A.C.A.T.N., 3762, 1956.
- 25.- A.R. Glover, S.M. Skippon y R.D. Boyle, **Interferometric laser imaging for droplet sizing: a method for droplet-size measurement in sparse spray systems**, Applied Optics, 1995, Vol. 34, No. 36, pp. 8409-8421, Edit. Shell Internationale Research Maatschappij B.V..



CAPÍTULO V
CONCLUSIONES



V.- Conclusiones

A través del desarrollo de este trabajo logramos analizar los parámetros de una flama difusiva, propuestos al principio, cual objetivo de la tesis. En estas conclusiones, simplemente hacemos un breve resumen de lo que se hizo y de las dificultades que tuvimos que resolver, ya que los resultados y la discusión de los mismos, los fuimos haciendo al examinar los resultados de cada algoritmo propuesto, después de analizar los modelos teóricos existentes para cada parte del proceso. Es importante señalar que para proceder al desarrollo de un capítulo posterior, tuvimos que estar completamente seguros que los resultados obtenidos en el capítulo anterior eran los correctos, ya que cada parte del mecanismo de combustión está estrechamente relacionado con los demás, por lo cual la conclusión general del trabajo es la misma que la que obtuvimos al analizar y discutir el "Tratamiento del spray", donde finalmente se logró simular un spray completo quemándose dentro de una flama.

En cada capítulo obtuvimos y analizamos una parte específica del algoritmo final para la simulación completa de un spray en combustión. En el primer capítulo, definimos el problema y los alcances que pretendíamos con este trabajo, ubicamos y clasificamos los diferentes tipos de flamas y combustión de combustibles líquidos. En el segundo capítulo, definimos el modelo de flujo en combustión de dos fases a usar, siendo éste el LHF (modelo de Flujo Localmente Homogéneo), con el cual encontramos los perfiles de velocidad y fracción mezcla. En el tercer capítulo analizamos el mecanismo de reacción del heptano, el cual fue el combustible elegido para realizar nuestro estudio, encontramos las velocidades de reacción, las concentraciones de cada especie química que se va formando durante el proceso y las temperaturas que se van presentando, tanto en función del tiempo, como de la fracción masa, usando la suposición de flama adiabática. En el cuarto capítulo, primero analizamos la vida de una gota de características específicas dentro de la flama, encontramos su tiempo de vida, su tamaño y posición en función del tiempo, para poder finalmente realizar la simulación completa de la combustión de un spray de heptano de distribución de tamaño de gotas, velocidades y ángulos de inyección predeterminados, encontrando el SMD (Sauter Mean Diameter) y el volumen del combustible a través de la longitud y radio de la flama.

Para poder realizar este trabajo tuvimos que recolectar bibliografía de tres décadas a la fecha, lo cual fue un poco complicado, ya que ninguna bibliografía es de origen nacional, toda es extranjera, y mucha de ella no es fácil encontrar en las bibliotecas del país. Por ejemplo, uno de nuestros mayores problemas fue el de encontrar un mecanismo de reacción para la combustión de un hidrocarburo líquido, es relativamente fácil encontrar mecanismos para las primeras familias de las parafinas, (metano, etano, propano, butano y pentano), pero del hexano en adelante, son pocos los trabajos reportados. En un principio nos planteamos resolver el problema empleando diesel o alguna gasolina, pero nos encontramos que al ser éstos una mezcla de diversos hidrocarburos, no existía un mecanismo desarrollado, lo más que encontramos fueron mecanismos muy sencillos, de muy pocas reacciones, escasamente confiables, por lo cual no nos serviría de mucho; entonces decidimos usar el octano en lugar de una gasolina, ya que estas están formadas en un 90% por este

hidrocarburo, pero sólo se han hecho dos o tres trabajos acerca de él, y estos son muy recientes y para mala fortuna no se encuentran en ninguna biblioteca del país, hicimos el pedido al extranjero y después de seis meses aún no los recibíamos, por lo cual tuvimos que emplear el heptano como combustible a simular.

El tema que desarrollamos es muy extenso, nosotros solamente atacamos un problema en específico, haciendo diversas suposiciones y aproximaciones, la más importante fue considerar la flama como un flujo laminar, sin tomar en cuenta los efectos de la turbulencia. Esto nos da pie para en un futuro continuar este trabajo desarrollando un algoritmo en el que se contemple un modelo que tome en cuenta la turbulencia.

También es interesante proponer y desarrollar un mecanismo de reacción de una mezcla de hidrocarburos, empleando los mecanismos con que se cuenta hasta la fecha en la bibliografía, y así poder hacer la simulación de un diesel o una gasolina, haciendo una simulación más cercana a la realidad, con los combustibles más comunes en la industria.

Los resultados de este trabajo pueden ser empleados en el diseño de quemadores en calderas y hornos, ya que se puede realizar la simulación del proceso de la combustión cambiando parámetros como la distribución de tamaño, velocidad y ángulo de inyección de las gotas del spray, la cantidad de aire que se inyecta y el diámetro de la boquilla entre otros, y así poder conseguir el mejor compromiso para la aplicación que se requiera de la flama difusiva. Es importante recalcar que el empleo de la computadora como herramienta para la simulación de procesos complejos como este, cada día toma mayor fuerza, ya que es mucho más económico y rápido, en lugar de construir modelos físicos para realizar experimentos y mediciones; esto no significa que se deseché la parte experimental, ya que con ella se pueden comprobar las simulaciones y mejorar los modelos que las constituyen, además de que cualquier simulación numérica requiere de datos iniciales, los cuales únicamente pueden ser obtenidos de mediciones físicas.

Podemos concluir en general, que los resultados que obtuvimos en este trabajo son bastante satisfactorios, ya que logramos realizar al final, la simulación de la combustión de un spray dentro de una flama, obteniendo valores dentro del rango esperado. Obtuvimos perfiles de temperatura, velocidad, fracción mezcla y de diversas características de las gotas del spray similares a los que se reportan en la bibliografía para otros combustibles.



APÉNDICES Y BIBLIOGRAFÍA



Apéndice A

Programa que calcula y gráfica los perfiles de velocidad, fracción mezcla y temperatura de una flama difusiva, empleando como combustible heptano. El algoritmo se basa en los resultados del LHF.

```
DECLARE SUB linea ()
DIM SHARED Diam(1) AS SINGLE
CLS
PRINT "*****"
PRINT "      Aplicación del método LHF para flujos simples"
PRINT "*****"
PRINT
PRINT
' ERIK VELASCO SALDAÑA
' 26/XI/97
PRINT "Este programa obtiene los perfiles de velocidad, fracción mezcla"
PRINT "y temperatura de una flama de heptano considerándola un flujo"
PRINT "simple compuesto de spray evaporándose. "
PRINT
PRINT
PRINT ""Que parámetro quieres analizar?"
PRINT
PRINT "Perfil de velocidades = 1"
PRINT "Perfil de fracción mezcla = 2"
PRINT "Perfil de temperaturas = 3"
PRINT
DIM colores(0 TO 16) AS SINGLE
INPUT "Perfil de ="; per
WHILE per > 3 OR per < 1
  PRINT
  PRINT "Entrada invalida"
  INPUT "Perfil de ="; per
WEND
INPUT "Diámetro del inyector (mm): "; D
INPUT "Gasto de aire (lt/s): "; G
SCREEN 12
f0 = 1
D = D * .01
Diam(1) = D
a = 3.141516 * (D / 2) ^ 2      'Area transversal del inyector
V0 = G / a                    'Velocidad inicial del flujo
Xf = 500 * D                  'X final, cuando sea 500 veces el diámetro
'i = Xf / 750                 'Incremento
i = Xf / 1000
Y = .0001                     'Y inicial
colores(10) = 5
colores(9) = 5
colores(8) = 1
colores(7) = 3
colores(6) = 6
colores(5) = 14
colores(4) = 10
colores(3) = 2
```

```

colores(2) = 12
colores(1) = 4
colores(0) = 8

```

```

*****
VELOCIDADES
*****

```

```

SELECT CASE per

```

```

CASE 1

```

```

X = 1 * D

```

```

DO WHILE Xf > X          'Cálculo de la velocidad por la línea de centros
*****

```

```

IF X <= (17 * D) THEN

```

```

    Vc = V0

```

```

ELSE

```

```

    Vc = V0 * 14.22 * (X / D) ^ (-.937)

```

```

END IF

```

```

Y = .0001

```

```

Vcol = Vc / V0

```

```

          'Cálculo de la velocidad radial
*****

```

```

DO WHILE Vcol > .05

```

```

    V = Vc / ((1 + 15 ^ 2 * (Y / X) ^ 2 * .25) ^ 2)

```

```

    WINDOW (0, 0)-(Xf, 20)

```

```

    Vcol = V / V0

```

```

    PSET (X, 8 + Y), colores(FIX(Vcol * 10))

```

```

    PSET (X, 8 - Y), colores(FIX(Vcol * 10))

```

```

    Y = Y + i

```

```

LOOP

```

```

X = X + i

```

```

LOOP

```

```

          'DETERMINACIÓN NUMÉRICA DEL GRADIENTE DE VELOCIDADES
*****

```

```

V0 = V0 * .1

```

```

Va = V0

```

```

FOR i = 9.0001 TO .0001 STEP -1

```

```

    COLOR colores(i)

```

```

    IF i < 1 THEN

```

```

        Vb = .042 * V0

```

```

        'Ya que es cuando X=500*D

```

```

    ELSE

```

```

        Vb = i * V0 / 10

```

```

    END IF

```

```

    X = D * 10 * (Vb / (14.22 * V0)) ^ (-1.06723)

```

```

    PRINT ; Va; "<Vc<"; Vb; "m/s *** X ="; X; " cm"

```

```

    Va = Vb

```

```

NEXT i

```

```

CALL linea

```

```

'FRACCION MEZCLA
*****

```

```

CASE 2

```

```

          'Cálculo del perfil de fracción mezcla
*****

```

```

PRINT

```

```

INPUT "Fracción mezcla inicial = "; f0

```

```

CLS

```

```

Xf = 500 * D

```

```

          'X final, cuando sea 500 veces el diámetro

```

```

X = D

```

```

DO WHILE Xf > X

```

```

    IF X < (14 * D) THEN

```

```

        fc = f0
    ELSE
        fc = f0 * 13.3 * (X / D) ^ (-.981)
    END IF
    Y = .0001
    fcol = fc / f0
    DO WHILE fcol > .05
        f = fc / (1 + .25 * (15 * Y / X) ^ 2) ^ 2
        WINDOW (0, 0)-(Xf, 20)
        fcol = f / f0
        PSET (X, 8 + Y), colores(FIX(fcol * 10))
        PSET (X, 8 - Y), colores(FIX(fcol * 10))
        Y = Y + i
    LOOP
    X = X + i
LOOP
fa = f0
FOR i = 9.00001 TO .000001 STEP -1          'Determinación numérica del gradiente de Fm
    COLOR colores(i)
    IF i < 1 THEN
        fb = .03 * f0          'Ya que es cuando X=500*D
    ELSE
        fb = i * f0 / 10
    END IF
    X = D * 10 * (fb / (13.3 * f0)) ^ (-1.01937)
    PRINT ; fa; "<fc<"; fb; " *** X ="; X; " cm"
    fa = fb
NEXT i
CALL linea
' *****
'
'                TEMPERATURAS
' *****
CASE 3          'Cálculo del perfil de temperaturas
                *****
PRINT
INPUT "Fracción mezcla inicial = "; f0
CLS
Xf = 500 * D          'X final, cuando sea 500 veces el diámetro
X = D
DO WHILE Xf > X
    IF X < (14 * D) THEN
        fc = f0 * .99
    ELSE
        fc = f0 * 13.3 * (X / D) ^ (-.981)
    END IF
    Y = .0001
    fcol = fc / f0
    DO WHILE fcol > .03
        f = fc / (1 + .25 * (15 * Y / X) ^ 2) ^ 2
        IF f < .04 THEN
            T = -2.904 * 10 ^ 9 * f ^ 4 + 3.069 * 10 ^ 8 * f ^ 3 - 1.1699 * 10 ^ 7 * f ^ 2 + 215608 * f + 300
        ELSE
            IF f < .5 THEN
                T = 125724 * f ^ 4 - 180672 * f ^ 3 + 95313 * f ^ 2 - 22213 * f + 3160
            ELSE
                ' .5 < f >= 1
                T = -1712 * f + 2012
            END IF
        END IF
    END IF

```

```

END IF
WINDOW (0, 0)-(Xf, 20)
fcol = f / f0
PSET (X, 8 + Y), colores(FIX(T / 240))
PSET (X, 8 - Y), colores(FIX(T / 240))
Y = Y + i
LOOP
X = X + i
LOOP
FOR i = 9 TO 5 STEP -1
  COLOR colores(i)
  T = i * 240
  X = D * ((3099 - T) / (171783 * f0)) ^ (-1.01937)
  PRINT T; "< T <"; (T + 240); "K **** X = "; X * 10; " cm"
NEXT i
COLOR 10
T = 960
X = D * ((1132 - T) / (8323 * f0)) ^ (-1.01937)
PRINT " 960 < T < 1200 K **** X = "; X * 10; " cm"
FOR i = 3 TO 1 STEP -1
  COLOR colores(i)
  T = i * 240
  X = D * ((1498 - T) / (16013 * f0)) ^ (-1.01937)
  PRINT T; "< T <"; (T + 240); "K **** X = "; X * 10; " cm"
NEXT i
CALL linea
END SELECT
END

```

```

SUB linea
  COLOR 15
  LINE (0, 7)-(0, 9)
  LINE (0, 5)-(100 * Diam(1), 5)
  LINE (0, 4.5)-(0, 5.5)
  LINE (100 * Diam(1), 4.5)-(100 * Diam(1), 5.5)
  LOCATE 25, (250 * Diam(1))
  PRINT "100*Diny"
END SUB

```

APÉNDICE B

Mecanismo de reacción para la combustión del n-heptano.

El mecanismo de reacción para la combustión del heptano que elegimos es el que presenta T.J. Held et al., en su artículo "A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis", el cual está compuesto por 266 reacciones y 41 especies, de las cuales 39 son variables.

A continuación presentamos las 266 reacciones, cada una con la ecuación de Arrhenius correspondiente para determinar las constantes de velocidad de reacción.

$$k = BT^\alpha \exp\left(\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (\text{B.1})$$

$BT^\alpha \equiv$ frecuencia de colisión, $[B]_u = [\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}\text{-seg}]$,

$\exp(E_a/R_u T) \equiv$ factor de Boltzman

$E_a \equiv$ energía de activación, $[\text{kJ} / \text{mol}]$

$R_u \equiv$ constante universal de los gases, $[8.3143 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} / \text{mol K}]$

Especies químicas presentes.

1) H	12) CO ₂	22) C ₂ H	32) C ₃ H ₆
2) O	13) CH	23) C ₂ H ₂	33) C ₄ H ₆
3) H ₂	14) CH ₂	24) C ₂ H ₃	34) C ₆ H ₆
4) O ₂	15) CH ₃	25) C ₂ H ₄	35) C ₆ H ₁₀
5) OH	16) CH ₄	26) C ₂ H ₅	36) C ₇ H ₁₆
6) H ₂ O	17) CH ₂ O	27) C ₂ H ₆	37) 1-C ₄ H ₈
7) HO ₂	18) CH ₃ O	28) C ₂ H ₃ HCO	38) 1-C ₅ H ₁₀
8) H ₂ O ₂	19) CH ₂ CO	29) C ₃ H ₃	39) 1-C ₆ H ₁₂
9) HCO	20) CH ₃ CO	30) C ₃ H ₄	40) Ar
10) HCCO	21) CH ₃ CO	31) C ₃ H ₅	41) N ₂
11) CO			

Reacciones químicas y constantes de velocidad

1 H+O ₂ ==O+OH	K(1) = 1.92E14*EXP(68.8/RT)
2 O+H ₂ ==H+OH	K(2) = 5.08E04*T**(2.67)*EXP(26.3/RT)
3 H ₂ +OH==H ₂ O+H	K(3) = 2.16E08*T**(1.51)*EXP(14.36/RT)
4 O+H ₂ O==OH+OH	K(4) = 2.97E06*T**(2.02)*EXP(56.1/RT)
5 H ₂ +M==H+H+M	K(5) = 4.58E19*T**(-1.40)*EXP(437.0/RT)
6 H ₂ +Ar==H+H+Ar	K(6) = 5.84E18*T**(-1.10)*EXP(437.0/RT)
7 O+O+M==O ₂ +M	K(7) = 6.17E15*T**(-0.50)
8 O+H+M==OH+M	K(8) = 4.71E18*T**(-1.00)
9 H+OH+M==H ₂ O+M	K(9) = 2.21E22*T**(-2.00)

10	$H+O_2+M \rightleftharpoons HO_2+M$	$K(10)=4.52E13$
11	$HO_2+H \rightleftharpoons H_2+O_2$	$K(11)=6.63E13*EXP(8.92/RT)$
12	$HO_2+H \rightleftharpoons OH+OH$	$K(12)=1.69E14*EXP(3.66/RT)$
13	$HO_2+O \rightleftharpoons O_2+OH$	$K(13)=1.81E13*EXP(-1.662/RT)$
14	$HO_2+OH \rightleftharpoons H_2O+O_2$	$K(14)=1.90E16*T^{**}(-1.00)$
15	$HO_2+HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2+O_2$	$K(15)=4.20E14*EXP(50.2/RT)$
16	$H_2O_2+M \rightleftharpoons OH+OH+M$	$K(16)=2.95E14*EXP(203.0/RT)$
17	$H_2O_2+H \rightleftharpoons H_2O+OH$	$K(17)=1.00E13*EXP(15.03/RT)$
18	$H_2O_2+H \rightleftharpoons HO_2+H_2$	$K(18)=4.82E13*EXP(33.3/RT)$
19	$H_2O_2+O \rightleftharpoons OH+HO_2$	$K(19)=9.55E06*T*T*EXP(16.62/RT)$
20	$H_2O_2+OH \rightleftharpoons HO_2+H_2O$	$K(20)=1.00E12$
21	$CO+O+M \rightleftharpoons CO_2+M$	$K(21)=2.51E13*EXP(-19.0/RT)$
22	$CO+O_2 \rightleftharpoons CO_2+O$	$K(22)=2.53E12*EXP(200.0/RT)$
23	$CO+OH \rightleftharpoons CO_2+H$	$K(23)=1.50E07*T^{**}(1.30)*EXP(-3.20/RT)$
24	$CO+HO_2 \rightleftharpoons CO_2+OH$	$K(24)=6.02E13*EXP(96.3/RT)$
25	$HCO+M \rightleftharpoons H+CO+M$	$K(25)=1.86E17*T^{**}(-1.00)*EXP(71.2/RT)$
26	$HCO+O_2 \rightleftharpoons CO+HO_2$	$K(26)=7.58E12*EXP(1.716/RT)$
27	$HCO+H \rightleftharpoons CO+H_2$	$K(27)=7.23E13$
28	$HCO+O \rightleftharpoons CO+OH$	$K(28)=3.02E13$
29	$HCO+O \rightleftharpoons CO_2+H$	$K(29)=3.00E13$
30	$HCO+OH \rightleftharpoons CO+H_2O$	$K(30)=3.02E13$
31	$HCO+HO_2 \rightleftharpoons CO_2+OH+H$	$K(31)=3.00E13$
32	$HCO+CH_3 \rightleftharpoons CO+CH_4$	$K(32)=1.20E14$
33	$HCO+HCO \rightleftharpoons CH_2O+CO$	$K(33)=1.80E13$
34	$HCO+HCO \rightleftharpoons H_2+CO+CO$	$K(34)=3.00E12$
35	$CH_2O+M \rightleftharpoons HCO+H+M$	$K(35)=4.00E23*T^{**}(-1.66)*EXP(383.0/RT)$
36	$CH_2O+M \rightleftharpoons CO+H_2+M$	$K(36)=8.25E15*EXP(291.0/RT)$
37	$CH_2O+H \rightleftharpoons HCO+H_2$	$K(37)=1.14E08*T^{**}(1.66)*EXP(7.68/RT)$
38	$CH_2O+O \rightleftharpoons HCO+OH$	$K(38)=1.81E13*EXP(12.97/RT)$
39	$CH_2O+OH \rightleftharpoons HCO+H_2O$	$K(39)=4.80E09*T^{**}(1.18)*EXP(-1.871/RT)$
40	$CH_2O+O_2 \rightleftharpoons HCO+HO_2$	$K(40)=2.00E13*EXP(163.3/RT)$
41	$CH_2O+HO_2 \rightleftharpoons HCO+H_2O_2$	$K(41)=1.50E13*EXP(63.6/RT)$
42	$CH_2O+CH_3 \rightleftharpoons HCO+CH_4$	$K(42)=5.54E03*T^{**}(2.81)*EXP(24.5/RT)$
43	$CH_2O+C_3H_5 \rightleftharpoons HCO+C_3H_6$	$K(43)=1.45E08*T^{**}(1.80)*EXP(76.1/RT)$
44	$CH_3O+M \rightleftharpoons CH_2O+H+M$	$K(44)=8.30E17*T^{**}(-1.20)*EXP(64.9/RT)$
45	$CH_3O+H \rightleftharpoons CH_2O+H_2$	$K(45)=2.00E13$
46	$CH_3O+O \rightleftharpoons CH_2O+OH$	$K(46)=6.00E12$
47	$CH_3O+OH \rightleftharpoons CH_2O+H_2O$	$K(47)=1.80E13$
48	$CH_3O+O_2 \rightleftharpoons CH_2O+HO_2$	$K(48)=9.03E13*EXP(50.1/RT)$
49	$CH_3O+HO_2 \rightleftharpoons CH_2O+H_2O_2$	$K(49)=3.00E11$
50	$CH_3O+CO \rightleftharpoons CH_3+CO_2$	$K(50)=1.60E13*EXP(49.4/RT)$
51	$CH+O_2 \rightleftharpoons HCO+O$	$K(51)=1.00E13$
52	$CH_2+H \rightleftharpoons CH+H_2$	$K(52)=9.64E13$
53	$CH_2+O \rightleftharpoons CO+H+H$	$K(53)=1.05E13$
54	$CH_2+O \rightleftharpoons CO+H_2$	$K(54)=1.05E13$
55	$CH_2+O_2 \rightleftharpoons CO+OH+H$	$K(55)=1.13E13$
56	$CH_2+O_2 \rightleftharpoons CO+H_2O$	$K(56)=4.82E12$
57	$CH_3+O \rightleftharpoons CH_2O+H$	$K(57)=8.43E13$
58	$CH_3+OH \rightleftharpoons CH_2+H_2O$	$K(58)=1.5E13*EXP(20.9/RT)$
59	$CH_3+O_2 \rightleftharpoons CH_3O+O$	$K(59)=1.99E18*T^{**}(-1.57)*EXP(122.4/RT)$
60	$CH_3+HO_2 \rightleftharpoons CH_3O+OH$	$K(60)=2.00E13*EXP(4.5/RT)$
61	$CH_3+CH_3+M \rightleftharpoons C_2H_6+M$	$K(61)=9.03E16*T^{**}(-1.18)*EXP(2.74/RT)$
62	$CH_3+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4+H_2$	$K(62)=1.00E16*EXP(134.0/RT)$
63	$CH_3+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_5+H$	$K(63)=8.00E15*EXP(111.0/RT)$
64	$CH_4+M \rightleftharpoons CH_3+H+M$	$K(64)=3.70E15*EXP(435.0/RT)$
65	$CH_4+H \rightleftharpoons CH_3+H_2$	$K(65)=5.47E07*T^{**}(1.97)*EXP(46.9/RT)$
66	$CH_4+O \rightleftharpoons CH_3+OH$	$K(66)=6.93E08*T^{**}(1.56)*EXP(35.5/RT)$
67	$CH_4+OH \rightleftharpoons CH_3+H_2O$	$K(67)=5.72E06*T^{**}(1.96)*EXP(11.05/RT)$

68	CH4+O2==CH3+HO2	K(68)=4.00E13*EXP(238.0/RT)
69	CH4+HO2==CH3+H2O2	K(69)=1.81E11*EXP(77.8/RT)
70	C2H+O==CO+CH	K(70)=1.81E13
71	C2H+O2==HCCO+O	K(71)=6.02E11
72	C2H+O2==CO+HCO	K(72)=2.41E12
73	HCCO+H==CH2+CO	K(73)=3.00E13
74	HCCO+O==H+CO+CO	K(74)=1.2E12
75	HCCO+O2==CO+CO+OH	K(75)=1.46E12*EXP(10.46/RT)
76	C2H2+M==C2H+H+M	K(76)=7.46E30*T**(-3.70)*EXP(532.0/RT)
77	C2H2+H==C2H+H2	K(77)=6.02E13*EXP(93.1/RT)
78	C2H2+O==CH2+CO	K(78)=1.45E6*T**(2.09)*EXP(6.53/RT)
79	C2H2+O==HCCO+H	K(79)=5.78E6*T**(2.09)*EXP(6.53/RT)
80	C2H2+OH==C2H+H2O	K(80)=3.38E7*T**(2.00)*EXP(58.6/RT)
81	C2H2+O2==C2H+HO2	K(81)=1.20E13*EXP(312.0/RT)
82	C2H2+HO2==C2H+H2O2	K(82)=6.03E9*EXP(33.3/RT)
83	C2H2+H+M==C2H3+M	K(83)=1.57E13*EXP(11.38/RT)
84	C2H3+H==C2H2+H2	K(84)=3.00E13
85	C2H3+O==CH2CO+H	K(85)=9.60E13
86	C2H3+OH==C2H2+H2O	K(86)=3.00E13
87	C2H3+OH==CH3HCO	K(87)=3.00E13
88	C2H3+O2==CH2O+HCO	K(88)=4.48E26*T**(-4.55)*EXP(22.9/RT)
89	C2H3+O2==HCO+HCO+H	K(89)=3.27E23*T**(-3.94)*EXP(21.0/RT)
90	C2H3+HO2==CH2CO+OH+H	K(90)=3.00E13
91	C2H3+CH3==C2H2+CH4	K(91)=3.90E11
92	C2H3+C2H3==C2H4+C2H2	K(92)=9.60E11
93	C2H4+M==C2H2+H2+M	K(93)=7.94E12*T**(0.44)*EXP(372.0/RT)
94	C2H3+H+M==C2H4+M	K(94)=6.08E12*T**(0.27)*EXP(1.172/RT)
95	C2H4+H==C2H3+H2	K(95)=1.32E6*T**(2.53)*EXP(51.2/RT)
96	C2H4+O==CH3+HCO	K(96)=1.32E8*T**(1.55)*EXP(1.787/RT)
97	C2H4+OH==C2H3+H2O	K(97)=2.02E13*EXP(24.9/RT)
98	C2H4+O2==C2H3+HO2	K(98)=4.22E13*EXP(241.0/RT)
99	C2H4+CH3==C2H3+CH4	K(99)=6.62*T**(3.70)*EXP(39.8/RT)
100	C2H5+M==C2H4+H+M	K(100)=4.90E9*T**(1.19)*EXP(155.7/RT)
101	C2H5+O==CH3HCO+H	K(101)=9.6E14
102	C2H5+OH==C2H4+H2O	K(102)=2.40E13
103	C2H5+OH==CH3+H+CH2O	K(103)=2.40E13
104	C2H5+O2==C2H4+HO2	K(104)=8.43E11*EXP(16.22/RT)
105	C2H5+HO2==CH3+CH2O+OH	K(105)=2.40E13
106	C2H5+HO2==C2H4+H2O2	K(106)=3.00E11
107	C2H5+C2H5==C2H4+C2H6	K(107)=1.40E12
108	C2H6==C2H5+H	K(108)=2.08E38*T**(-7.08)*EXP(446.0/RT)
109	C2H6+H==C2H5+H2	K(109)=5.42E2*T**(3.50)*EXP(21.6/RT)
110	C2H6+O==C2H5+OH	K(110)=1.20E12*T**(0.6)*EXP(30.6/RT)
111	C2H6+OH==C2H5+H2O	K(111)=5.13E6*T**(2.06)*EXP(3.57/RT)
112	C2H6+O2==C2H5+HO2	K(112)=4.00E13*EXP(213.0/RT)
113	C2H6+HO2==C2H5+H2O2	K(113)=2.94E11*EXP(62.5/RT)
114	C2H6+CH3==C2H5+CH4	K(114)=0.548*T**(4.0)*EXP(34.7/RT)
115	C2H6+C2H3==C2H5+C2H4	K(115)=6.0E2*T**(3.3)*EXP(43.9/RT)
116	C2H6+C3H5==C2H5+C3H6	K(116)=2.35E2*T**(3.3)*EXP(83.0/RT)
117	CH2CO+M==CH2+CO+M	K(117)=3.6E15*EXP(248.0/RT)
118	CH2CO+H==CH3+CO	K(118)=7.0E12*EXP(12.56/RT)
119	CH2CO+O==HCO+HCO	K(119)=2.0E13*EXP(9.6/RT)
120	CH2CO+OH==CH2O+HCO	K(120)=1.0E13
121	CH3CO+M==CH3+CO+M	K(121)=1.20E22*T**(-3.04)*EXP(78.7/RT)
122	CH3CO+H==CH3+HCO	K(122)=9.6E13
123	CH3CO+O==CH3+CO2	K(123)=9.6E12
124	CH3CO+OH==CH2CO+H2O	K(124)=1.20E13
125	CH3CO+OH==CH3+CO+OH	K(125)=3.0E13

126 CH3CO+HO2==CH3+CO2+OH
127 CH3HCO==CH3+HCO
128 CH3HCO+H==CH3CO+H2
129 CH3HCO+O==CH3CO+OH
130 CH3HCO+OH==CH3CO+H2O
131 CH3HCO+O2==CH3CO+HO2
132 CH3HCO+HO2==CH3CO+H2O2
133 CH3HCO+CH3==CH3CO+CH4
134 C3H3+O==CH2O+C2H
135 C3H3+O2==CH2CO+HCO
136 C3H3+CH3==C2H5+C2H
137 C3H3+CH3==C4H6
138 C3H3+C3H3==C6H6
139 C3H3+C3H3==C2H2+C2H2+C2H2
140 C3H4+M==C3H3+H+M
141 C3H4+H=C3H3+H2
142 C3H4+O==CH2O+C2H2
143 C3H4+O==CO+C2H4
144 C3H4+OH==C3H3+H2O
145 C3H4+OH==CH2CO+CH3
146 C3H4+O2==C3H3+HO2
147 C3H4+HO2==CH2CO+CH2+OH
148 C3H4+CH3==C3H3+CH4
149 C3H4+C3H3==C6H6+H
150 C2H3HCO+H==C2H3+CO+H2
151 C2H3HCO+O==C2H3+CO+OH
152 C2H3HCO+OH==C2H3+CO+H2O
153 C3H5==C3H4+H
154 C3H5+H==C3H4+H2
155 C3H5+O==C2H3HCO+H
156 C3H5+OH==C3H4+H2O
157 C3H5+O2==C3H4+HO2
158 C3H5+HO2==C2H3+CH2O+OH
159 C3H5+HCO==C3H6+CO
160 C3H5+CH3==C3H4+CH4
161 C3H5+C2H3==C3H6+C2H2
162 C3H5+C2H3==C3H4+C2H4
163 C3H5+C2H5==C3H6+C2H4
164 C3H5+C2H5==C3H4+C2H6
165 C3H5+C3H5==C3H4+C3H6
166 C3H5+C3H5==C6H10
167 C3H6==C2H3+CH3
168 C3H6==C3H5+H
169 C3H6+H==C3H5+H2
170 C3H6+H==C2H4+CH3
171 C3H6+O==CH2CO+CH3+H
172 C3H6+O==C2H5+HCO
173 C3H6+O==C3H5+OH
174 C3H6+OH==C3H5+H2O
175 C3H6+O2==C3H5+HO2
176 C3H6+HO2==C3H5+H2O2
177 C3H6+CH3==C3H5+CH4
178 C3H6+C2H3==C3H5+C2H4
179 C4H6==C2H2+C2H3+H
180 C4H6==C2H3+C2H3
181 C4H6+H==C2H3+C2H4
182 C4H6+H==H2+C2H2+C2H3
183 C4H6+OH==HCO+H+C3H5

K(126)=3.0E13
K(127)=7.08E15*EXP(342.0/RT)
K(128)=4.0E13*EXP(17.61/RT)
K(129)=5.0E12*EXP(7.51/RT)
K(130)=1.0E13
K(131)=2.0E13*T**(0.5)*EXP(176.6/RT)
K(132)=1.7E12*EXP(44.8/RT)
K(133)=1.74E12*EXP(35.3/RT)
K(134)=2.0E13
K(135)=3.01E10*EXP(12.01/RT)
K(136)=1.0E13*EXP(157/RT)
K(137)=5.0E12
K(138)=3.0E11
K(139)=5.0E11
K(140)=1.0E17*EXP(293.0/RT)
K(141)=1.0E12*EXP(6.28/RT)
K(142)=3.0E-3*T**(4.61)*EXP(-17.76/RT)
K(143)=9.0E-3*T**(4.61)*EXP(-17.76/RT)
K(144)=1.45E13*EXP(17.46/RT)
K(145)=3.12E12*EXP(-16.62/RT)
K(146)=4.0E13*EXP(257.0/RT)
K(147)=4.0E12*EXP(79.5/RT)
K(148)=2.0E12*EXP(32.2/RT)
K(149)=2.2E11*EXP(8.37/RT)
K(150)=4.0E9*T**(1.16)*EXP(10.05/RT)
K(151)=6.0E12*EXP(7.95/RT)
K(152)=8.0E12
K(153)=1.5E11*T**(0.84)*EXP(250.0/RT)
K(154)=1.8E13
K(155)=6.02E13
K(156)=6.02E12
K(157)=1.33E7
K(158)=6.72E11
K(159)=6.0E13
K(160)=3.0E12*T**(-.32)*EXP(-1.097/RT)
K(161)=4.8E12
K(162)=2.4E12
K(163)=2.6E12*EXP(-.548/RT)
K(164)=9.6E11*EXP(-.548/RT)
K(165)=8.43E10*EXP(-1.101/RT)
K(166)=1.02E13*EXP(-1.01/RT)
K(167)=1.1E21*T**(-1.20)*EXP(409.0/RT)
K(168)=2.5E15*EXP(367.0/RT)
K(169)=1.73E5*T**(2.5)*EXP(10.42/RT)
K(170)=1.33E13*EXP(13.65/RT)
K(171)=7.7E7*T**(1.66)*EXP(2.65/RT)
K(172)=3.43E7*T**(1.66)*EXP(-.808/RT)
K(173)=1.75E11*T**(0.70)*EXP(24.6/RT)
K(174)=3.12E6*T*T*EXP(-1.247/RT)
K(175)=6.02E13*EXP(199.2/RT)
K(176)=9.64E3*T**(2.6)*EXP(58.2/RT)
K(177)=2.22*T**(3.5)*EXP(23.7/RT)
K(178)=2.22*T**(3.5)*EXP(19.59/RT)
K(179)=1.58E16*EXP(460.0/RT)
K(180)=1.80E13*EXP(356.0/RT)
K(181)=5.00E11
K(182)=6.3E10*T**(0.7)*EXP(25.1/RT)
K(183)=5.0E12

184	$C_4H_6+OH=C_2H_3HCO+CH_3$	$K(184)=5.0E12$
185	$C_4H_6+CH_3=CH_4+C_2H_2+C_2H_3$	$K(185)=7.0E13*EXP(77.4/RT)$
186	$1-C_4H_8=C_3H_5+CH_3$	$K(186)=1.0E16*EXP(305.0/RT)$
187	$1-C_4H_8+H=C_2H_4+C_2H_5$	$K(187)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
188	$1-C_4H_8+H=C_3H_6+CH_3$	$K(188)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
189	$1-C_4H_8+H=C_4H_6+H$	$K(189)=1.15E5*T^{**}(2.5)*EXP(10.42/RT)$
190	$1-C_4H_8+H=H_2+C_2H_3+C_2H_4$	$K(190)=6.60E5*T^{**}(2.54)*EXP(28.3/RT)$
191	$1-C_4H_8+O=OH+C_4H_6+H$	$K(191)=1.16E11*T^{**}(0.7)*EXP(24.6/RT)$
192	$1-C_4H_8+O=OH+C_2H_3+C_2H_4$	$K(192)=9.6E4*T^{**}(2.68)*EXP(15.57/RT)$
193	$1-C_4H_8+OH=H_2O+C_4H_6+H$	$K(193)=2.08E6*T^{**}T*EXP(-1.247/RT)$
194	$1-C_4H_8+OH=H_2O+C_2H_3+C_2H_4$	$K(194)=1.58E7*T^{**}(1.8)*EXP(3.89/RT)$
195	$1-C_4H_8+CH_3=CH_4+C_4H_6+H$	$K(195)=1.48*T^{**}(3.5)*EXP(23.7/RT)$
196	$1-C_5H_{10}=C_3H_5+C_2H_5$	$K(196)=1.0E16*EXP(299.0/RT)$
197	$1-C_5H_{10}=C_3H_6+C_2H_4$	$K(197)=3.16E12*EXP(239.0/RT)$
198	$1-C_5H_{10}+H=C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(198)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
199	$1-C_5H_{10}+H=C_3H_6+C_2H_5$	$K(199)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
200	$1-C_5H_{10}+H=H_2+C_4H_6+CH_3$	$K(200)=1.15E5*T^{**}(2.5)*EXP(10.42/RT)$
201	$1-C_5H_{10}+H=H_2+C_2H_4+C_3H_5$	$K(201)=6.6E5*T^{**}(2.54)*EXP(28.3/RT)$
202	$1-C_5H_{10}+H=H_2+C_3H_6+C_2H_3$	$K(202)=1.3E6*T^{**}(2.4)*EXP(18.71/RT)$
203	$1-C_5H_{10}+O=OH+C_4H_6+CH_3$	$K(203)=1.16E11*T^{**}(0.70)*EXP(24.6/RT)$
204	$1-C_5H_{10}+O=OH+C_2H_4+C_3H_5$	$K(204)=9.6E4*T^{**}(2.68)*EXP(15.57/RT)$
205	$1-C_5H_{10}+O=OH+C_3H_6+C_2H_3$	$K(205)=4.76E4*T^{**}(2.71)*EXP(8.83/RT)$
206	$1-C_5H_{10}+OH=H_2O+C_4H_6+CH_3$	$K(206)=2.08E6*T^{**}(2.00)*EXP(-1.247/RT)$
207	$1-C_5H_{10}+OH=H_2O+C_2H_4+C_3H_5$	$K(207)=1.58E7*T^{**}(1.8)*EXP(3.89/RT)$
208	$1-C_5H_{10}+OH=H_2O+C_3H_6+C_2H_3$	$K(208)=7.08E6*T^{**}(1.90)*EXP(.77/RT)$
209	$1-C_5H_{10}+CH_3=CH_4+C_4H_6+CH_3$	$K(209)=1.48*T^{**}(3.5)*EXP(23.7/RT)$
210	$1-C_6H_{12}=C_3H_6+C_3H_6$	$K(210)=3.98E12*EXP(240.0/RT)$
211	$1-C_6H_{12}=C_3H_5+C_2H_4+CH_3$	$K(211)=7.94E15*EXP(296.1/RT)$
212	$1-C_6H_{12}+H=C_3H_6+C_2H_4+CH_3$	$K(212)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
213	$1-C_6H_{12}+H=C_2H_4+C_2H_4+C_2H_5$	$K(213)=7.23E12*EXP(5.45/RT)$
214	$1-C_6H_{12}+H=H_2+C_4H_6+C_2H_5$	$K(214)=1.15E5*T^{**}(2.5)*EXP(10.42/RT)$
215	$1-C_6H_{12}+H=H_2+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_3$	$K(215)=6.6E5*T^{**}(2.54)*EXP(28.3/RT)$
216	$1-C_6H_{12}+H=H_2+C_3H_6+C_3H_5$	$K(216)=1.3E6*T^{**}(2.40)*EXP(18.72/RT)$
217	$1-C_6H_{12}+H=H_2+C_2H_3+1-C_4H_8$	$K(217)=1.3E6*T^{**}(2.40)*EXP(18.71/RT)$
218	$1-C_6H_{12}+O=OH+C_4H_6+C_2H_5$	$K(218)=1.16E11*T^{**}(0.70)*EXP(24.6/RT)$
219	$1-C_6H_{12}+O=OH+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_3$	$K(219)=9.6E4*T^{**}(2.68)*EXP(15.57/RT)$
220	$1-C_6H_{12}+O=OH+C_3H_6+C_3H_5$	$K(220)=4.76E4*T^{**}(2.71)*EXP(8.83/RT)$
221	$1-C_6H_{12}+O=OH+C_2H_3+1-C_4H_8$	$K(221)=4.76E4*T^{**}(2.71)*EXP(8.83/RT)$
222	$1-C_6H_{12}+OH=H_2O+C_4H_6+C_2H_5$	$K(222)=2.08E6*T^{**}(2.0)*EXP(-1.247/RT)$
223	$1-C_6H_{12}+OH=H_2O+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_3$	$K(223)=1.58E7*T^{**}(1.8)*EXP(3.89/RT)$
224	$1-C_6H_{12}+OH=H_2O+C_3H_6+C_3H_5$	$K(224)=7.08E6*T^{**}(1.9)*EXP(.77/RT)$
225	$1-C_6H_{12}+OH=H_2O+C_2H_3+1-C_4H_8$	$K(225)=7.08E6*T^{**}(1.9)*EXP(.77/RT)$
226	$1-C_6H_{12}+CH_3=CH_4+C_4H_6+C_2H_5$	$K(226)=1.48*T^{**}(3.5)*EXP(23.7/RT)$
227	$C_7H_{16}=H+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(227)=1.8E16*EXP(421.0/RT)$
228	$C_7H_{16}=H+C_3H_6+C_2H_4+C_2H_5$	$K(228)=1.2E16*EXP(411.0/RT)$
229	$C_7H_{16}=H+1-C_4H_8+C_2H_4+CH_3$	$K(229)=1.2E16*EXP(411.0/RT)$
230	$C_7H_{16}=H+1-C_5H_{10}+C_2H_5$	$K(230)=6.0E15*EXP(411.0/RT)$
231	$C_7H_{16}=CH_3+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_5$	$K(231)=4.0E17*EXP(365.0/RT)$
232	$C_7H_{16}+H=H_2+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(232)=1.32E6*T^{**}(2.54)*EXP(28.3/RT)$
233	$C_7H_{16}+O=OH+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(233)=2.88E6*T^{**}(2.4)*EXP(23.0/RT)$
234	$C_7H_{16}+OH=H_2O+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(234)=1.74E7*T^{**}(1.8)*EXP(4.08/RT)$
235	$C_7H_{16}+O_2=HO_2+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(235)=3.98E13*EXP(213.0/RT)$
236	$C_7H_{16}+HO_2=H_2O_2+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(236)=4.76E4*T^{**}(2.55)*EXP(69.1/RT)$
237	$C_7H_{16}+CH_3=CH_4+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(237)=0.906*T^{**}(3.46)*EXP(22.9/RT)$
238	$C_7H_{16}+C_3H_5=C_3H_6+C_2H_4+C_2H_4+C_2H_4+CH_3$	$K(238)=2.35E2*T^{**}(3.3)*EXP(82.9/RT)$
239	$C_7H_{16}+H=H_2+C_3H_6+C_2H_4+C_2H_5$	$K(239)=2.6E6*T^{**}(2.4)*EXP(18.71/RT)$
240	$C_7H_{16}+O=OH+C_3H_6+C_2H_4+C_2H_5$	$K(240)=2.76E5*T^{**}(2.6)*EXP(7.99/RT)$
241	$C_7H_{16}+OH=H_2O+C_3H_6+C_2H_4+C_2H_5$	$K(241)=3.8E6*T^{**}(2.0)*EXP(-2.49/RT)$

242 C7H16+O2==HO2+C3H6+C2H4+C2H5	K(242)=7.92E13*EXP(199.2/RT)
243 C7H16+HO2==H2O2+C3H6+C2H4+C2H5	K(243)=1.93E4*T**(2.6)*EXP(58.2/RT)
244 C7H16+CH3==CH4+C3H6+C2H4+C2H5	K(244)=4.27E11*EXP(43.9/RT)
245 C7H16+C3H5==C3H6+C3H6+C2H4+C2H5	K(245)=1.57E2*T**(3.3)*EXP(76.2/RT)
246 C7H16+H==H2+1-C4H8+C2H4+CH3	K(246)=2.08E6*T**(2.4)*EXP(18.71/RT)
247 C7H16+H==H2+1-C6H12+CH3	K(247)=5.2E5*T**(2.4)*EXP(18.71/RT)
248 C7H16+O==OH+1-C4H8+C2H4+CH3	K(248)=2.21E5*T**(2.6)*EXP(7.99/RT)
249 C7H16+O==OH+1-C6H12+CH3	K(249)=5.5E4*T**(2.6)*EXP(7.99/RT)
250 C7H16+OH==H2O+1-C4H8+C2H4+CH3	K(250)=3.5E6*T**(2.0)*EXP(-5.49/RT)
251 C7H16+OH==H2O+1-C6H12+CH3	K(251)=8.74E5*T**(2.0)*EXP(-5.49/RT)
252 C7H16+O2==HO2+1-C4H8+C2H4+CH3	K(252)=6.34E13*EXP(199.2/RT)
253 C7H16+O2==HO2+1-C6H12+CH3	K(253)=1.58E13*EXP(199.2/RT)
254 C7H16+HO2==H2O2+1-C4H8+C2H4+CH3	K(254)=1.54E4*T**(2.6)*EXP(58.2/RT)
255 C7H16+HO2==H2O2+1-C6H12+CH3	K(255)=3.86E3*T**(2.6)*EXP(58.2/RT)
256 C7H16+CH3==CH4+1-C4H8+C2H4+CH3	K(256)=2.41*T**(3.46)*EXP(22.9/RT)
257 C7H16+CH3==CH4+1-C6H12+CH3	K(257)=0.602*T**(3.46)*EXP(22.9/RT)
258 C7H16+C3H5==C3H6+1-C4H8+C2H4+CH3	K(258)=1.25E2*T**(3.3)*EXP(76.2/RT)
259 C7H16+C3H5==C3H6+1-C6H12+CH3	K(259)=3.13E1*T**(3.3)*EXP(76.2/RT)
260 C7H16+H==H2+1-C5H10+C2H5	K(260)=1.3E6*T**(2.40)*EXP(18.71/RT)
261 C7H16+O==OH+1-C5H10+C2H5	K(261)=1.38E5*T**(2.60)*EXP(7.99/RT)
262 C7H16+OH==H2O+1-C5H10+C2H5	K(262)=4.37E6*T**(2.0)*EXP(-5.49/RT)
263 C7H16+O2==HO2+1-C5H10+C2H5	K(263)=3.96E13*EXP(199.3/RT)
264 C7H16+HO2==H2O2+1-C5H10+C2H5	K(264)=9.64E3*T**(2.6)*EXP(58.2/RT)
265 C7H16+CH3==CH4+1-C5H10+C2H5	K(265)=1.51*T**(3.46)*EXP(22.9/RT)
266 C7H16+C3H5==C3H6+1-C5H10+C2H5	K(266)=7.83E1*T**(3.3)*EXP(76.0/RT)

APÉNDICE C

Capacidad calorífica a presión constante de las 41 especies que intervienen en el mecanismo de reacción del n-heptano

La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de una cantidad dada de su sustancia.

Como no es posible medir directamente la entalpía de las sustancias es necesario desarrollar ecuaciones para esta propiedad en términos de otras propiedades medibles como p , v y T . En sustancias simples compresibles, la entalpía al igual que la energía interna son funciones de otras dos propiedades intrínsecas e intensivas, en el caso de la entalpía conviene utilizar la temperatura y presión como variables independientes, $h=f(T,p)$, resultando que:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (C.1)$$

La primera derivada parcial de la derecha se define como la capacidad térmica específica a presión constante C_p

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (C.2)$$

Sustituyendo la ecuación (C.2) en la ecuación (C.1), tenemos:

$$dh = C_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \quad (C.3)$$

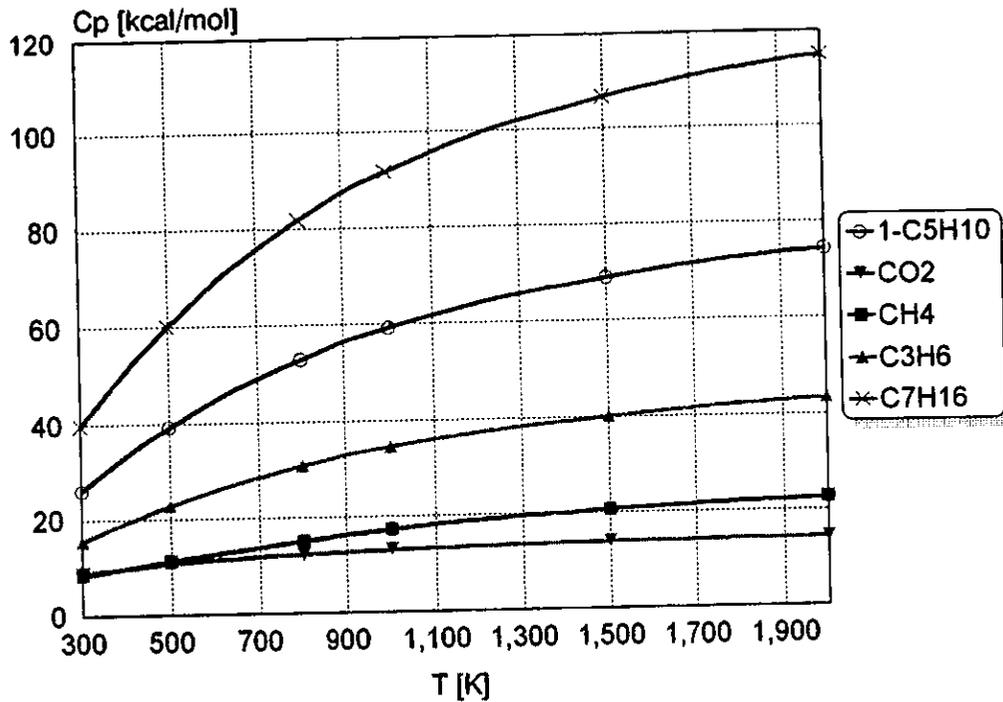
la cual es una relación importante para el cambio diferencial en entalpía de cualquier sustancia simple compresible. Para nuestro estudio en particular, de flamas difusivas bajo presión atmosférica constante, el segundo término se elimina, quedando definida la capacidad térmica específica como:

$$C_p = \left(\frac{dh}{dT}\right) \quad (C.4)$$

En el capítulo de cinética química es necesario conocer la C_p de cada una de las especies que participan en el mecanismo de reacción, para poder determinar las diferentes fracciones masa y temperaturas que se van presentando durante la vida de la reacción.

En la literatura se encuentran tabulados los datos de las C_p para las diferentes especies químicas en función de la temperatura, si dichos datos los graficamos, hemos de

observar que presentan la forma de una ecuación cuadrática, como se muestra en la siguiente gráfica.



Gráf. C.1 Cp en función de la temperatura para diversas especies químicas participantes en el mecanismo de combustión del heptano

Con el objeto de encontrar una ecuación para la Cp de cada especie, hemos de ajustar los valores que se encuentran en el artículo "A semi-empirical reaction mechanism for n-heptane oxidation and pyrolysis" de T.J. Held et al. , a una curva cuadrática por medio del método de Runge-Kutta. En la siguiente tabla se en listan dichos valores, así como los valores de las constantes resultantes del ajuste, que tiene la siguiente forma:

$$C_p = aT^2 + bT + c \quad (C.5)$$

Hay que tener en cuenta que el método usado describe con gran exactitud la curva durante las temperaturas tabuladas, perdiendo exactitud y en algunos casos cordura del comportamiento de la Cp, más allá de las temperaturas tabuladas; por lo cual se debe considerar que la Cp se comporta de manera constante a partir de los 2000K, ya que fue el dato para una temperatura más alta que se tenía tabulada. La temperatura se encuentra en K y la Cp en cal / mol K.

No. de esp.	Especie	Cp ₃₀₀	Cp ₅₀₀	Cp ₈₀₀	Cp ₁₀₀₀	Cp ₁₅₀₀	Cp ₂₀₀₀	a (e-7) Ec. 1.5	b(e-3) Ec. 1.5	c Ec. 1.5
1	H	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	0	0	4.97
2	O	5.01	5.01	5.01	5.01	5.01	5.01	0	0	5.01
3	H ₂	6.90	7.00	7.07	7.21	7.73	8.18	2.72	0.1456	6.83
4	O ₂	7.01	7.44	8.07	8.35	8.72	9.03	-6.72	2.70	6.28
5	OH	7.15	7.07	7.13	7.33	7.87	8.28	3.66	-0.103	7.07
6	H ₂ O	8.00	8.44	9.22	9.87	11.26	12.22	-2.21	3.07	7.01
7	HO ₂	8.36	9.48	10.75	11.37	12.34	12.90	-15.56	6.20	6.73
8	H ₂ O ₂	10.41	12.34	14.29	15.21	16.85	17.88	-23.7	9.67	7.92
9	HCO	8.24	9.28	10.74	11.52	12.56	13.14	-16.98	6.76	6.37
10	HCCO	12.65	14.22	16.07	16.83	17.98	18.73	-22.86	8.66	10.1
11	CO	6.95	7.14	7.61	7.95	8.41	8.67	-3.88	1.949	6.34
12	CO ₂	8.91	10.65	12.32	12.99	13.93	14.44	-24.4	8.66	6.75
13	CH	6.95	7.05	7.36	7.78	8.75	9.36	1.781	1.111	6.5
14	CH ₂	8.24	8.88	9.93	10.56	11.73	12.53	-7.77	4.34	6.97
15	CH ₃	9.23	10.83	12.87	14.12	16.27	17.55	-20.2	9.53	6.56
16	CH ₄	8.43	11.14	15.00	17.25	20.63	22.58	-40.7	17.66	3.45
17	CH ₂ O	8.40	10.50	13.36	14.88	16.97	18.12	-33.4	13.34	4.73
18	CH ₃ O	9.08	12.43	16.63	18.60	21.51	23.26	-50.0	19.61	3.83
19	CH ₂ CO	12.43	15.66	18.79	20.24	22.43	23.77	-42.4	16.07	8.36
20	CH ₃ HCO	13.24	18.30	24.16	26.87	30.86	33.25	-73.1	28.1	5.84
21	CH ₃ CO	12.41	16.32	20.93	23.06	26.18	28.05	-57.0	22.0	6.60
22	C ₂ H	8.90	10.22	11.53	12.17	13.31	14.12	-15.21	6.44	7.25
23	C ₂ H ₂	10.62	13.08	15.27	16.30	18.27	19.51	-27.8	11.37	7.76
24	C ₂ H ₃	9.56	12.78	16.97	18.74	21.26	23.06	-48.8	18.87	4.56
25	C ₂ H ₄	10.23	14.94	20.04	22.50	26.21	28.32	-65.4	25.3	3.62
26	C ₂ H ₅	11.32	15.94	22.57	22.50	29.54	32.44	-73.6	29.0	3.46
27	C ₂ H ₆	12.58	18.62	25.82	29.30	34.61	37.92	-85.2	34.1	3.52
28	C ₂ H ₃ HCO	15.91	22.16	29.03	32.21	36.80	39.12	-91.8	34.3	6.98
29	C ₃ H ₃	14.00	18.32	22.35	24.22	27.25	28.98	-55.2	21.05	8.69
30	C ₃ H ₄	14.12	19.78	25.43	27.99	31.93	34.15	-76.4	28.8	6.77
31	C ₃ H ₅	14.14	22.02	29.61	32.75	37.20	39.85	-108.2	39.1	4.39
32	C ₃ H ₆	15.46	22.72	30.77	34.51	40.12	43.53	-101.5	39.2	5.24
33	C ₄ H ₆	18.80	26.38	35.15	39.29	45.43	49.14	-108.3	42.2	7.69
34	C ₆ H ₆	19.91	33.24	45.85	51.03	58.29	62.93	-179.9	65.0	3.78
35	C ₆ H ₁₀	28.61	43.52	58.93	65.77	75.74	81.23	-210.0	77.8	8.69
36	C ₇ H ₁₆	39.68	60.14	81.78	91.65	106.6	115.0	-284.0	107.9	11.8
37	1-C ₄ H ₈	20.50	30.77	41.80	46.83	55.07	58.86	-146.1	55.4	6.04
38	1-C ₅ H ₁₀	25.99	39.29	53.03	59.25	68.87	74.30	-118.2	69.0	8.25
39	1-C ₆ H ₁₂	31.43	47.61	64.36	71.91	83.42	89.93	-223.0	84.1	9.83
40	Ar	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	4.97	0.00	0.00	4.97
41	N ₂	6.95	7.08	7.50	7.83	8.32	8.60	-2.73	1.655	6.4

APÉNDICE D

Entalpía de formación de las 41 especies que intervienen en el mecanismo de reacción del n-heptano

En ingeniería, los estudios de los sistemas reactivos se dirigen por lo general a los procesos de flujo y estado estacionarios. Para sistemas de este tipo, la primera ley de la termodinámica es:

$$Q + W_{ej\acute{o}} = \Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep \quad (D.1)$$

Para un sistema químicamente reactivo, el término ΔH de esta última expresión se puede escribir como:

$$\Delta H = H_{prod} - H_{reac} = \sum_i (Y_i h_i)_{prod} - \sum_i (Y_i h_i)_{reac} \quad (D.2)$$

donde h_i es la entalpía molar de cualquier producto o reactivo a la temperatura y presión de la reacción, y Y_i es el número de moles de cualquier producto o reactivo.

La evaluación de las cantidades h_i en la ecuación (D.2) introduce una dificultad única de los sistemas reactivos. En la literatura no es difícil encontrar estos datos en forma tabular, el problema radica en que los valores de h dependen de cómo se elija el estado de referencia. Los datos para los gases ideales, por ejemplo, se basan arbitrariamente en un valor cero de la entalpía a la temperatura del cero absoluto. Por lo tanto, al utilizar la ecuación (D.2) se obtendrán resultados diferentes para ΔH al emplear tablas basadas en distintos estados de referencia.

Se consigue una contabilización consistente del cambio de entalpía para un sistema químicamente reactivo, si se introduce el concepto de entalpía de formación Δh_f de una sustancia pura: "La entalpía de formación se define como el cambio de entalpía que ocurre cuando un compuesto químico se forma isotérmicamente a partir de sus elementos estables a presión constante".

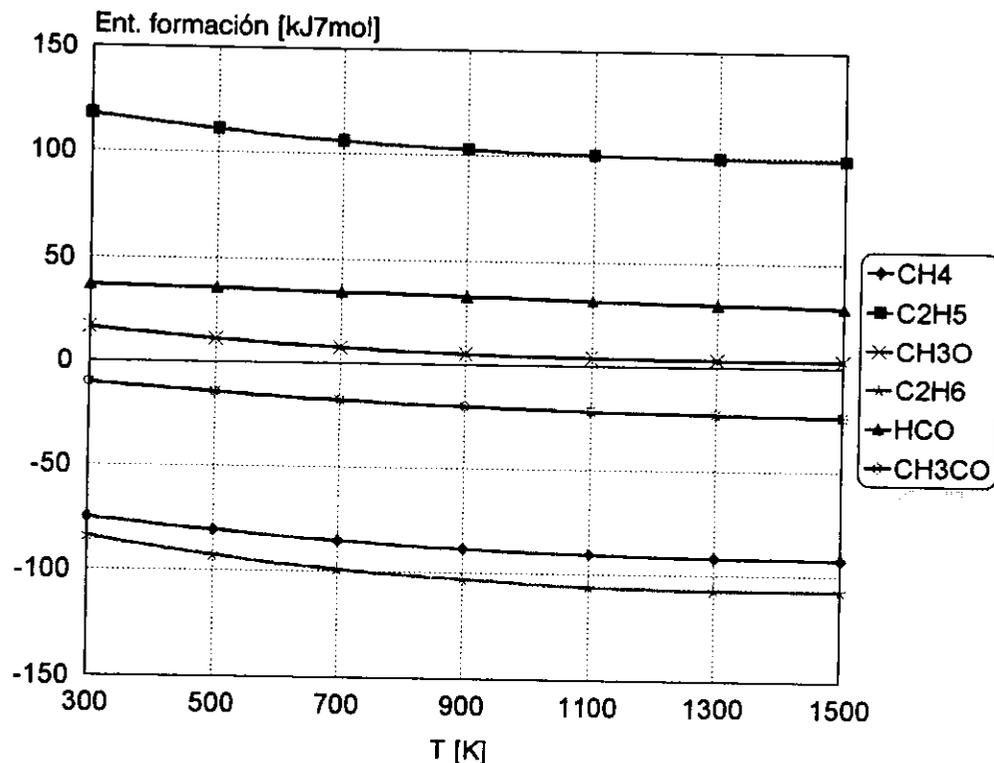
Con base a la ecuación (D.2), este proceso de formación lo denotamos simbólicamente por:

$$\Delta h_f \equiv h_{compuesto} - \sum_i (y_i h_i)_{elementos\ estables} \quad (D.3)$$

donde y_i representa de nuevo el coeficiente estequiométrico para el elemento dado. La entalpía de formación Δh_f se determina mediante mediciones de laboratorio o bien a través de los métodos de la termodinámica estadística, los cuales emplean los datos espectroscópicos de las especies de interés.

En el capítulo de cinética química es necesario conocer las entalpías de formación, para que junto con la capacidad calorífica de cada especie, podamos conocer sus concentraciones y temperaturas, durante el transcurso de la flama.

Al igual que para la capacidad calorífica, los datos de la Δh_f para cada especie en la literatura se encuentran tabulados en función de la temperatura, si graficamos dichos valores, observamos que presentan la forma de una ecuación cuadrática, como se muestra en la siguiente gráfica.



Gráf. D.1 Entalpia de formación en función de la temperatura de diversas especies químicas que participan en el mecanismo de combustión del heptano.

Ajustando dichos valores por medio del método de Runge-Kutta, hemos de obtener una ecuación para cada Δh_f de cada especie. En la siguiente tabla se en listan dichos valores, así como los valores de las constantes resultantes del ajuste, que tiene la siguiente forma:

$$\Delta h_f = aT^2 + bT + c \quad (D.4)$$

Hay que tener en cuenta que el método numérico usado describe con gran exactitud la curva durante las temperaturas tabuladas, perdiendo exactitud y en algunos casos cordura del comportamiento de la Δh_f , más allá de las temperaturas tabuladas; por lo cual hemos de considerar que la Δh_f se comporta de manera constante a partir de los 1500K, lo cual es verdadero en la realidad como se observa en la gráfica anterior. La temperatura se encuentra en K y la Δh_f en KJ / mol.

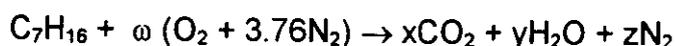
No. de esp.	Especie	Δh_f , 300	Δh_f , 500	Δh_f , 700	Δh_f , 900	Δh_f , 1100	Δh_f , 1300	Δh_f , 1500	a (e-7) Ec.B.4	b (e-3) Ec.B.4	c Ec.B.4
1	H	217.99	219.24	220.46	221.65	222.79	223.85	224.83	-6.63	6.89	218
2	O	249.20	250.49	251.51	252.34	253.03	253.64	254.18	-17.9	7.37	249
3	H ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	O ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	OH	39.46	39.47	39.24	38.88	38.51	38.17	37.86	-6.17	-0.222	39.5
6	H ₂ O	-241.8	-243.8	-245.6	-247.2	-248.4	-249.5	-250.3	31.4	-12.7	-242
7	HO ₂	10.46	8.97	7.96	7.25	6.77	6.43	6.19	26.4	-8.31	10.46
8	H ₂ O ₂	-136.1	-138.3	-139.5	-140.2	-140.6	-140.9	-141.0	45.1	-12.24	-136
9	HCO	37.23	36.22	34.81	33.31	31.89	30.52	29.12	-1.979	-6.41	37.2
10	HCCO	177.6	177.6	177.6	177.6	177.6	177.6	177.6	0.00	0.00	177.6
11	CO	-110.5	-110.0	-110.4	-111.4	-112.6	-113.8	-115.2	-32.5	1.938	-110.5
12	CO ₂	-393.5	-393.6	-394.0	-394.4	-394.8	-395.2	-395.6	-4.46	-0.965	-393.5
13	CH	594	594	594	594	594	594	594	0.00	0.00	594
14	CH ₂	387	387	387	387	387	387	387	0.00	0.00	387
15	CH ₃	145.66	142.95	140.45	138.37	136.79	135.61	134.72	50.4	-18.19	145.6
16	CH ₄	-74.93	-80.81	-85.47	-88.73	-90.77	-91.93	-92.48	139.5	-39.7	-74.9
17	CH ₂ O	-116.0	-116.0	-116.0	-116.0	-116.0	-116.0	-116.0	0.00	0.00	-116.0
18	CH ₃ O	16.74	16.74	16.74	16.74	16.74	16.74	16.74	0.00	0.00	16.74
19	CH ₂ CO	-51.9	-51.9	-51.9	-51.9	-51.9	-51.9	-51.9	0.00	0.00	-51.9
20	CH ₃ HCO	-165.3	-165.3	-165.3	-165.3	-165.3	-165.3	-165.3	0.00	0.00	-165.3
21	CH ₃ CO	-10.21	-14.47	-17.84	-20.31	-21.94	-23.05	-23.90	90.31	-27.7	-10.21
22	C ₂ H	534.29	534.70	534.02	532.77	531.34	529.79	528.07	-44.1	2.76	534.0
23	C ₂ H ₂	226.72	226.20	225.25	224.14	223.14	222.28	221.58	0.250	-4.33	227.0
24	C ₂ H ₃	286.18	282.50	279.23	276.54	274.51	272.93	271.57	64.9	-23.9	286.0
25	C ₂ H ₄	52.40	46.61	42.25	39.21	37.27	36.14	35.55	102.7	-33.3	52.4
26	C ₂ H ₅	118.49	111.48	106.26	102.68	100.48	99.23	98.54	162.2	-45.8	118.5
27	C ₂ H ₆	-84.09	-93.30	-99.74	-103.7	-106.0	-107.1	-107.2	225.0	-59.8	-84.1
28	C ₂ H ₃ HCO	-59.6	-59.6	-59.6	-59.6	-59.6	-59.6	-59.6	0.00	0.00	-59.6
29	C ₃ H ₃	320	320	320	320	320	320	320	0.00	0.00	320
30	C ₃ H ₄	189.2	189.2	189.2	189.2	189.2	189.2	189.2	0.00	0.00	189.2
31	C ₃ H ₅	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	134.2	0.00	0.00	134.2
32	C ₃ H ₆	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	0.00	0.00	20.5
33	C ₄ H ₆	146.3	146.3	146.3	146.3	146.3	146.3	146.3	0.00	0.00	146.3
34	C ₆ H ₆	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	0.00	0.00	82.9
35	C ₆ H ₁₀	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	84.4	0.00	0.00	84.4
36	C ₇ H ₁₆	-188.5	-188.5	-188.5	-188.5	-188.5	-188.5	-188.5	0.00	0.00	-188.5
37	1-C ₄ H ₈	-0.544	-0.544	-0.544	-0.544	-0.544	-0.544	-0.544	0.00	0.00	-0.544
38	1-C ₅ H ₁₀	-21.1	-21.1	-21.1	-21.1	-21.1	-21.1	-21.1	0.00	0.00	-21.1
39	1-C ₆ H ₁₂	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	-41.7	0.00	0.00	-41.7
40	Ar	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	N ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

APÉNDICE E

Reacción estequiométrica.

Por definición, ocurre una reacción teórica o estequiométrica cuando la reacción es completa y en los productos de la combustión no hay oxígeno excedente.

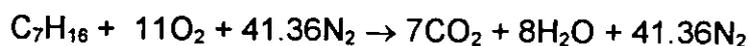
La cantidad de aire u oxígeno requerido en una reacción estequiométrica es muy importante en los estudios sobre la combustión. Para nuestro caso, el del heptano, se determina de la siguiente forma. Partiendo de 1 mol de combustible y una cantidad desconocida ω de moles de aire, podemos escribir:



donde ω , x , y , z representan las cantidades desconocidas, en moles, de aire, dióxido de carbono, agua y nitrógeno, respectivamente. Las sustancias atómicas se conservan (en la ausencia de reacciones nucleares). Por tanto, se puede aplicar el principio de conservación de la masa a las cuatro sustancias químicas presentes en los lados derecho e izquierdo de la ecuación:

Balance del C:	$7 = x$
Balance del H:	$16 = 2y$
Balance del O:	$2\omega = 2x + y$
Balance del N ₂ :	$3.76\omega = z$

Así encontramos que ω , x , y , z valen 11, 7, 8, 41.36 respectivamente. En consecuencia, la ecuación estequiométrica para la combustión del heptano es:



Cabe destacar que el oxígeno no aparece como uno de los productos de la combustión, y además se ha supuesto que el nitrógeno no sufre ningún cambio químico. Los números que aparecen junto con cada sustancia en una ecuación estequiométrica se conocen como los coeficientes estequiométricos de las distintas sustancias.

Para la combustión completa de carbono e hidrógeno y su conversión en CO₂ y H₂O, se pueden emplear los términos de requerimientos teórico, estequiométrico o químicamente correcto de oxígeno o aire. Si en un proceso no se usa esta cantidad, se habla entonces del porcentaje teórico de oxígeno o aire empleado realmente. La cantidad estequiométrica es el 100% del requerimiento teórico. Si se emplea una cantidad menor, el porcentaje teórico de oxígeno se encuentra entre el 0 y el 100%, mientras que un exceso de aire significa que se ha empleado un valor superior al 100% teórico. Así, un 200% teórico de aire significa que se está suministrando una cantidad de aire que es el doble de lo que se requiere para una combustión completa. En tal

caso necesariamente aparecerá oxígeno como uno de los gases producto. Otros términos de uso frecuente son el porcentaje de exceso y el porcentaje de deficiencia de oxígeno o aire. Como ejemplos, valgan los siguientes: 150% teórico de aire equivale a un 50% de exceso de aire, y 80% teórico de aire equivale a 20% de deficiencia de aire.

Además de la nomenclatura recién descrita, a menudo se da la relación existente entre el combustible y el aire proporcionado al proceso de combustión en términos de la relación de aire y combustible o de combustible y aire. La relación de aire y combustible (AC) se define como la masa de aire proporcionada por unidad de masa de combustible suministrado. Para el 100% teórico de la combustión del heptano, por ejemplo, la ecuación química muestra que se necesitan 52.36 moles de aire (11 moles de O_2 y 41.36 moles de N_2) por mol de combustible. En consecuencia, la relación de aire y combustible para la quema teórica de este combustible es:

$$AC = \frac{52.36 \text{ kgmol aire}}{\text{kg comb.}} * \frac{28.97 \text{ kg aire}}{\text{kgmol aire}} * \frac{\text{kgmol comb.}}{100 \text{ kg comb.}} = 15.17 \frac{\text{kg aire}}{\text{kgmol comb.}}$$

28.97 kg es la masa molecular promedio del aire, mientras que 100 kg es la masa molecular del C_7H_{16} . La relación de combustible y aire para el mismo proceso de combustión sería de 0.0659, en unidades de kg de combustible / kg de aire. Muchos hidrocarburos combustibles provenientes del petróleo o del gas natural requieren una relación de aire combustible de unos 15 o 16 para la combustión estequiométrica.

De manera similar, a la definición de la relación de aire y combustible (AC), podemos definir a la fracción mezcla, que representa la relación de moles de combustible entre moles totales en una unidad de volumen. Para el heptano tenemos que:

$$f_m = \frac{\text{moles comb.}}{\text{moles totales}} = \frac{\text{moles comb.}}{\text{moles comb.} + \text{moles aire}} = \frac{1 \text{ mol comb.}}{1 \text{ mol comb.} + 52.36 \text{ moles aire}} = 0.0187 \frac{\text{moles comb.}}{\text{moles totales}}$$

Esto significa que la fracción mezcla estequiométrica para la combustión del heptano es 0.0187 moles de combustible / moles totales.


```

        Uc = Ux                                'del LHF.
ELSE                                           'Uc = Vel. por la linea de centro
        Uc = Ux * 14.22 * (X / Di) ^ (-.937)   'Ux = Vel. del fluido
END IF
Ux = Uc / ((1 + 15 ^ 2 * (Y / X) ^ 2 * .25) ^ 2)

'Calculo de la fracción mezcla
*****
IF (14 * Di) > X THEN                         'Usando los resultados
        Fc = 1                                'del LHF
ELSE                                           'Fc = Fracción mezcla por la
        Fc = 13.29 * (X / Di) ^ (-.98)        'linea de centros
END IF                                         'Fm = Fracción mezcla
Fm = Fc / (1 + .25 * (15 * Y / X) ^ 2) ^ 2
Mox = (1 - Fm) * .21                          'Mox = Fracción de oxígeno
'Calculo de la temperatura
*****
IF .5 < Fm AND Fm <= 1 THEN                   'Usando resultados de la
        T = 2012 - 1712 * Fm                  'cinética química
END IF                                         'T = Temp. [K]
IF .04 < Fm AND Fm <= .5 THEN
        T = 125724 * Fm ^ 4 - 180672 * Fm ^ 3 + 95313 * Fm ^ 2 - 22213 * Fm + 3160
END IF
IF 0 < Fm AND Fm <= .04 THEN
        T = -2.9E+09 * Fm ^ 4 + 3.07E+08 * Fm ^ 3 - 1.17E+07 * Fm ^ 2 + 215608 * Fm + 300
END IF
'Spalding
*****
B = 9.332 * Mox + .0076 * (T - 372)           'Numero de transferencia [adimensional]
lamda = .01008 * LOG(1 + B)                   'Constante de combustión [cm^2/seg]
'Stokes
*****
Wx = Ux - Vx                                  'Vr = vel. relativa fluido-gota
Wy = Uy - Vy                                  'Re = RhoF*d*Vr/Mu No. de Reynolds
Vr = SQR(Wx * Wx + Wy * Wy)                   'Cd = Coef. de arrastre
Re = 6.465 * d * Vr                            'Cd=27*Re^(-.84)*ln(1+B)/B
Cd = 27 * Re ^ (-.84) * LOG(1 + B) / B        'Fx,Fy = fuerzas de arrastre en las
C1 = .0005077 * d ^ 2 * Cd * Vr               'dos direcciones.
Fx = C1 * Wx                                  'Fx,Fy en [gr cm / seg^2]
Fy = C1 * Wy                                  'F=(pi/8)*RhoF*d^2*Cd*Vr*(U-V)
'Lagrange
*****
masa = .358 * d ^ 3                            'masa=RhoL*(1/6)*pi*d^3
ax = Fx / masa                                'Aceleración, velocidad y posición
ay = Fy / masa                                'de cada gota considerando
X = X + Vx * Dt + .5 * ax * Dt ^ 2           'movimiento uniformemente acelerado
Y = Y + Vy * Dt + .5 * ay * Dt ^ 2           'en cada intervalo de tiempo
Vx = Vx + ax * Dt
Vy = Vy + ay * Dt
'Diametro de la gota
*****
D2 = d * d - lamda * Dt                        'Ley del diámetro al cuadrado
d = SQR(D2)
PRINT #1, i, " ", d, " "; X, " "; Y, " "; Vx, " "; Fm, " "; T
i = i + 1

```

```

LOOP
CLOSE #1
END
154

```

APÉNDICE G

Programa que realiza la simulación de un spray de heptano quemándose dentro de una flama difusiva. Los resultados que entrega son el SMD y el volumen de acuerdo a la distancia a lo largo de la línea de centros.

```
DECLARE SUB entrada ()
DECLARE SUB vida ()
DECLARE SUB gotas ()
DECLARE SUB indice ()
CLS
*****
'
      TRATAMIENTO DE UN SPRAY DE HEPTANO
*****
'Erik Velasco
'10/Enero/1998
'En este programa se genera un spray el cual se quema en una flama difusiva. 'La distribución del tamaño
de gotas, velocidad y ángulo de inyección es 'totalmente arbitraria. La salida que se obtiene es el SMD
(Sauter Medium 'Diameter) y el volumen de combustible de acuerdo a la distancia.
INPUT "Numero de paquetes"; prof
CALL entrada
OPEN "new.res" FOR OUTPUT AS #1
DIM SHARED d(2, 100, prof) AS SINGLE
DIM SHARED vxy(2, 100, prof) AS SINGLE
DIM SHARED xy(2, 100, prof) AS SINGLE
DIM SHARED ent(25) AS SINGLE
DIM SHARED lamda(1, 100, prof) AS SINGLE
DIM SHARED smd(20) AS SINGLE
pi = 3.141516
'Datos inicializadores
*****
FOR i = 1 TO prof
  FOR j = 1 TO 100
    xy(1, j, i) = .00001      'Posición de inyección
    xy(2, j, i) = .00001
    lamda(1, j, i) = .0000025  'lambda inicial
  NEXT j
NEXT i
'Generación de gotas
*****
FOR i = 1 TO prof
  ent(5) = i                'Paquete
  CALL gotas
  PRINT ". "
NEXT i
ent(7) = 1                  'Numero de iteración
FOR i = 1 TO prof
  ent(5) = i
  FOR j = 1 TO 100
    ent(4) = j
    FOR l = 1 TO ent(7)
      CALL vida
    NEXT l
  NEXT j
  PRINT ent(7)
```

```

ent(7) = ent(7) + 1
PRINT ":",
NEXT i
'SALIDA
*****
'SMD
DIM R2(20)
DIM R3(20)
DIM vv(20)
FOR i = 1 TO 20
R2(i) = .0000001#
vv(i) = 0
NEXT i
Rt3 = 0
Rt2 = 0
vtotal = 0
FOR i = 1 TO prof
  FOR j = 1 TO 100
    Rt3 = Rt3 + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
    Rt2 = Rt2 + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
    IF xy(1, j, i) <= (ent(1) * 50) THEN
      R3(1) = R3(1) + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
      R2(1) = R2(1) + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
      vv(1) = vv(1) + (1 / 6) * 3.141516 * (d(1, j, i)) ^ 3
    END IF

    IF xy(1, j, i) <= (ent(1) * 100) AND xy(1, j, i) > ent(1) * 50 THEN
      R3(2) = R3(2) + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
      R2(2) = R2(2) + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
      vv(2) = vv(2) + (1 / 6) * 3.141516 * (d(1, j, i)) ^ 3
    END IF

    IF xy(1, j, i) <= (ent(1) * 150) AND xy(1, j, i) > (ent(1) * 100) THEN
      R3(3) = R3(3) + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
      R2(3) = R2(3) + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
      vv(3) = vv(3) + (1 / 6) * 3.141516 * (d(1, j, i)) ^ 3
    END IF

    IF xy(1, j, i) <= (ent(1) * 150) AND xy(1, j, i) > (ent(1) * 200) THEN
      R3(4) = R3(4) + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
      R2(4) = R2(4) + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
      vv(4) = vv(4) + (1 / 6) * 3.141516 * (d(1, j, i)) ^ 3
    END IF

    IF xy(1, j, i) <= (ent(1) * 200) AND xy(1, j, i) > (ent(1) * 250) THEN
      R3(5) = R3(5) + (d(1, j, i) / 2) ^ 3
      R2(5) = R2(5) + (d(1, j, i) / 2) ^ 2
      vv(5) = vv(5) + (1 / 6) * 3.141516 * (d(1, j, i)) ^ 3
    END IF
  NEXT j
NEXT i
smdtotal = Rt3 / Rt2
FOR i = 1 TO 20
  vtotal = vtotal + vv(i)
  smd(i) = R3(i) / R2(i)
NEXT i
PRINT #1, "dist. (cm) SMD (cm) Vol (cm^3) Vol %"
FOR i = 1 TO 20
  volp = vv(i) / vtotal
  dist = ent(1) * i * 10
  PRINT #1, dist, " "; smd(i); " "; vv(i); " "; volp

```

```

NEXT i
PRINT #1, "*****"
PRINT #1,
PRINT #1, "vol. total = "; vvtotal
PRINT #1, "SMD flama = "; smdttotal
CLOSE #1
END

```

SUB entrada

```

INPUT "Diámetro del inyector (mm)"; ent(1)
INPUT "Gasto de aire (lt/seg)"; ent(2)
pi = 3.141516
ent(1) = ent(1) * .1
Ai = pi * (ent(1) / 2) ^ 2
ent(3) = ent(2) * 1000 / Ai

```

END SUB

SUB gotas

'Subrutina generadora de números aleatorios aplicado a la distribución de 'tamaño , velocidad y ángulo de salida de las gotas.

```

DIM n(100)           'Matriz del numero aleatorio que se va ir sumando
DIM m(100)           'Matriz del numero aleatorio de dos cifras
DIM a(3, 22)        'Número de gotas por categoría de la distribución
'Número de gotas por categoría de la distribución

```

```

a(2, 1) = 1
a(2, 2) = 1
a(2, 3) = 2
a(2, 4) = 3
a(2, 5) = 4
a(2, 6) = 4
a(2, 7) = 7
a(2, 8) = 7
a(2, 9) = 10
a(2, 10) = 10
a(2, 11) = 9
a(2, 12) = 7
a(2, 13) = 7
a(2, 14) = 6
a(2, 15) = 6
a(2, 16) = 5
a(2, 17) = 3
a(2, 18) = 3
a(2, 19) = 2
a(2, 20) = 1
a(2, 21) = 1
a(2, 22) = 1

```

'Tamaño por categoría de distribución

```

FOR i = 0 TO 21
  a(1, i + 1) = (i + 1)
  a(3, i + 1) = (17.5 + 5 * i) * 2
NEXT i

```

'Generación de las gotas

RANDOMIZE TIMER

'Solo para la primera gota

```

n(1) = (1 + INT((100 - 1 + 1) * RND))
m(1) = n(1)
d(1, 1, ent(5)) = (a(3, 1) + n(1) / 20) * 2      'Tamaño de gota
d(1, 1, ent(5)) = d(1, 1, ent(5)) / 10000
vel = (25 + INT((50 - 25 + 1) * RND)) * 100
angulo = FIX((1 + INT(100 * RND)) / 6.666) * .017453293#
vxy(1, 1, ent(5)) = COS(angulo) * vel
vxy(2, 1, ent(5)) = SIN(angulo) * vel
FOR i = 2 TO 100                                'Para las 99 restantes gotas
    n(i) = FIX(101 * m(i - 1) + 113)           'Método para la obtención
                                              'del numero aleatorio

a$ = STR$(n(i))
a$ = RIGHT$(a$, 2)
m(i) = VAL(a$)
n(i) = VAL(a$) / 20
SELECT CASE i
CASE 2
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 2) + n(i)
CASE 3 TO 4
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 3) + n(i)
CASE 5 TO 7
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 4) + n(i)
CASE 8 TO 11
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 5) + n(i)
CASE 12 TO 15
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 6) + n(i)
CASE 16 TO 22
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 7) + n(i)
CASE 23 TO 29
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 8) + n(i)
CASE 30 TO 39
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 9) + n(i)
CASE 40 TO 49
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 10) + n(i)
CASE 50 TO 58
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 11) + n(i)
CASE 59 TO 65
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 12) + n(i)
CASE 66 TO 72
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 13) + n(i)
CASE 73 TO 78
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 14) + n(i)
CASE 79 TO 84
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 15) + n(i)
CASE 85 TO 89
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 16) + n(i)
CASE 90 TO 92
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 17) + n(i)
CASE 93 TO 95
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 18) + n(i)
CASE 96 TO 97
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 19) + n(i)
CASE 98
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 20) + n(i)
CASE 99
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 21) + n(i)
CASE 100
    d(1, i, ent(5)) = a(3, 22) + n(i)

```

END SELECT

```
vel = (25 + INT((50 - 25 + 1) * RND)) * 100  Velocidad absoluta
angulo = FIX((0 + m(i)) / 6.666) * 3.141516 / 180
vxy(1, i, ent(5)) = vel * COS(angulo)
vxy(2, i, ent(5)) = vel * SIN(angulo)
d(1, i, ent(5)) = d(1, i, ent(5)) / 10000
NEXT i
```

END SUB

SUB indice

```
'ent(1) = Diámetro del inyector [cm]
'ent(2) = Gasto de aire [cm/seg]
'ent(3) = Velocidad de inyección del aire [cm/seg]
'ent(4) = contador de gotas en cada paquete
'ent(5) = contador de paquetes de gotas
'ent(7) = numero de iteración
'd(1,j,i) = Diámetro de la gota [cm]
'd(2,j,i) = volumen de la gota [cm^3]
'xy(1,j,i) = posición en X de la gota [cm]
'xy(2,j,i) = posición en Y de la gota [cm]
'vxy(1,j,i) = velocidad en X de la gota [cm/seg]
'vxy(2,j,i) = velocidad en Y de la gota [cm/seg]
```

END SUB

SUB vida

'Subrutina que calcula el Diámetro, velocidad y posición de una gota durante su vida en la flama

'Valores de las constantes empleadas

```
'H = 10759 [kcal/kg]      Calor de combustión
'Q = 76 [kcal/kg]       Calor latente de evaporación a Tb
'Festq = 15.17          Relación oxigeno/comb. estequiométrica
'c = 0.58 [kcal/kg*K]   Capacidad calorífica
'Tb = 372 [K]           Temp. de ebullición del comb. a 1 atm.
'RhoL = 0.684 [gr/cm^3] Densidad del heptano liquido
'RhoF = 1293 [gr/cm^3]  Densidad del fluido
'Mu = 0.0002 [gr/cm*seg] Viscosidad del fluido (aire)
'k = 0.0005 [kcal/s*cm*K] Conductividad térmica del heptano
```

'Datos inicializadores

dt = .001

'Tamaño de paso, 1 mseg

IF d(1, ent(4), ent(5)) ^ 2 > lamda(1, ent(4), ent(5)) * dt THEN

'Velocidad del flujo

IF (17 * ent(1)) > xy(1, ent(4), ent(5)) THEN

Uc = ent(3)

ELSE

Uc = ent(3) * 14.22 * (xy(1, ent(4), ent(5)) / ent(1)) ^ (-.937)

END IF

Ux = Uc / ((1 + 15^2 * (xy(2, ent(4), ent(5)) / xy(1, ent(4), ent(5))) ^ 2 * .25) ^ 2)

'Fracción mezcla

IF (14 * ent(1)) > xy(1, ent(4), ent(5)) THEN

```

Fc = 1
ELSE
Fc = 13.29 * (xy(1, ent(4), ent(5)) / ent(1)) ^ (-.98)
IF Fc > 1 THEN
Fc = 1
END IF
END IF
Fm = Fc / (1 + .25 * (15 * xy(2, ent(4), ent(5)) / xy(1, ent(4), ent(5))) ^ 2) ^ 2
Mox = (1 - Fm) * .21

Temperatura
IF .5 < Fm AND Fm <= 1 THEN
T = 2012 - 1712 * Fm
END IF
IF .04 < Fm AND Fm <= .5 THEN
T = 125724 * Fm ^ 4 - 180672 * Fm ^ 3 + 95313 * Fm ^ 2 - 22213 * Fm + 3160
END IF
IF 0 < Fm AND Fm <= .04 THEN
T = -2.9E+09 * Fm ^ 4 + 3.07E+08 * Fm ^ 3 - 1.17E+07 * Fm ^ 2 + 215608 * Fm + 300
END IF
IF T <= 372 THEN
T = 373
END IF

'Spalding
b = 9.332 * Mox + .0076 * (T - 372)
lamda(1, ent(4), ent(5)) = .01008 * LOG(1 + b)
'Stokes
Wx = Ux - vxy(1, ent(4), ent(5))
Wy = 0 - vxy(2, ent(4), ent(5))
Vr = SQR(Wx * Wx + Wy * Wy)
Re = 6.465 * d(1, ent(4), ent(5)) * Vr
Cd = 27 * Re ^ (-.84) * LOG(1 + b) / b
C1 = .0005077 * d(1, ent(4), ent(5)) ^ 2 * Cd * Vr
Fx = C1 * Wx
Fy = C1 * Wy

'Lagrange
masa = .358 * d(1, ent(4), ent(5)) ^ 3
ax# = Fx / masa
ay# = Fy / masa
vxy(1, ent(4), ent(5)) = vxy(1, ent(4), ent(5)) + ax * dt
vxy(2, ent(4), ent(5)) = vxy(2, ent(4), ent(5)) + ay * dt
xy(1, ent(4), ent(5)) = xy(1, ent(4), ent(5)) + vxy(1, ent(4), ent(5)) * dt + .5 * ax * dt ^ 2
xy(2, ent(4), ent(5)) = xy(2, ent(4), ent(5)) + vxy(2, ent(4), ent(5)) * dt + .5 * ay * dt ^ 2

'Diámetro de la gota
d2 = d(1, ent(4), ent(5)) ^ 2 - lamda(1, ent(4), ent(5)) * dt
IF d2 > 0 THEN
d(1, ent(4), ent(5)) = SQR(d2)
ELSE
d(1, ent(4), ent(5)) = 0
END IF
ELSE
d(1, ent(4), ent(5)) = 0
d(2, ent(4), ent(5)) = 0
vxy(1, ent(4), ent(5)) = 0
vxy(2, ent(4), ent(5)) = 0
END IF

```

END SUB

BIBLIOGRAFÍA

- Kenneth Kuan-yun Kuo, **Principles of combustion**, Edit. Wiley-Interscience publication, Singapur 1986.
- G.M. Faeth, **Evaporation and combustion of sprays**, Revista: Progress Energy and Combustion Science, 1983, Vol. 9, pp. 1-76, Edit. Pergamon Journals Ltd., Gran Bretaña 1983.
- G.M. Faeth, **Mixing, transport and combustion in sprays**, Revista: Progress Energy and Combustion Science, 1987, Vol. 13, pp. 293-345, Edit. Pergamon Journals Ltd., Gran Bretaña 1987.
- T.J. Held, A.J. Marchese y F.L. Dryer, **A semi-empirical mechanism for n-heptane oxidation and Pyrolysis**, Revista: Combustion Science and Technology, 1997, Vol.123, pp. 107-146, Edit. Gordon and Breach Science Publishers S.A., India.
- T.S. Norton, K.C. Smith, J.H. Miller y M.D. Smooke, **Comparison of experimental and computed species concentration and temperature profiles in laminar, two-dimensional methane / air diffusion flames**, Revista: Combustion Science and Technology, 1993, Vol. 90, pp. 1-34, Edit. Gordon and Breach Science Publishers S.A., Estados Unidos de América.
- C.P. Mao, Y. Wakamatsu y G.M. Faeth, **A simplified model of high pressure spray combustion**, Eighteenth Symposium International on Combustion, pp. 337-347, The Combustion Institute, Pittsburgh Estados Unidos de América 1981.
- Norbert Peters y Bern Rogg (Eds.), **Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems**, Edit. Springer-Verlag, Alemania 1993.
- Octave Levenspiel, **Ingeniería de las reacciones químicas**, Edit. Reverté S.A., México 1997.
- B. Stevens, **Chemical kinetics**, Edit. Chapman and Hall Ltd., Gran Bretaña 1970.
- Kenneth Wark, **Termodinámica**, Edit. McGraw-Hill, México 1993.
- W. Tsang y R.F. Hampson, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds**, Revista: Journal of physics and chemistry, Vol. 15, No. 3, 1986, American Institute of Physics and American Chemical Society.
- W. Tsang, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part II. Methanol**, Revista: Journal of physics and chemistry, Vol. 16, No. 3, 1987, American Institute of Physics and American Chemical Society.

W. Tsang, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part III. Propane**, Revista: Journal of physics and chemistry, Vol. 17, No. 2, 1988, American Institute of Physics and American Chemical Society.

W. Tsang, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part IV. Isooctane**, Revista: Journal of physics and chemistry, Vol. 19, No. 1, 1990, American Institute of Physics and American Chemical Society.

L. Lapidus y W.E. Schiesser, **Numerical methods for differential systems**, Edit. Academic Press Inc., Estados Unidos de América 1976.

S.C. Chapra y R.P. Canale, **Métodos numéricos para ingenieros**, Edit. McGraw-Hill, México 1991.

William H. Press, Saul A. Teunolsky, William T. Vettering y Brian P. Flannery, **Numerical Recipes in fortran**, segunda edición, Edit. Cambridge University Press, Gran Bretaña 1992.

Arthur H. Lefebvre, **Atomization and sprays**, Edit. Taylor and Francis, Estados Unidos de Norteamérica 1989.

A.H. Lefebvre y D.R. Ballal, **Flame propagation in heterogeneous mixtures of fuel droplets, fuel vapor and air**, Eighteen Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, 1981.

A.B. Hedley, G.F. Martin y A.S.M. Nuruzzaman, **Progress review No. 62: Combustion of single droplets and simplified spray systems**, Revista: Journal of the institute of fuel, enero 1971.

D.B. Spalding, **The combustion of liquid fuels**, Fourth Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, 1953.

G.A.E. Godsave, **Studies of the combustion of drops in a fuel spray, the burning of single drops of fuel**, Fourth Symposium International on Combustion, The Combustion Institute, 1953.

A.R. Glover, S.M. Skippon y R.D. Boyle, **Interferometric laser imaging for droplet sizing: a method for droplet-size measurement in sparse spray systems**, Revista: Applied Optics, 1995, Vol. 34, No. 36, pp. 8409-8421, Edit. Shell Internationale Research Maatschappij B.V..