



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SISTEMAS ENERGÉTICOS

“CÁLCULO DE LA GENERACIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS COMO PRODUCTOS
DE COMBUSTIÓN, MEDIANTE EL USO DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
SAÚL ALFREDO POLO LABARRIOS

TUTOR:
DR. SERGIO QUEZADA GARCÍA
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., A ENERO DE 2020



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Cecilia Martín del Campo Márquez

Secretario: Dr. Gabriel León de los Santos

Vocal: Dr. Sergio Quezada García

1^{er.} Suplente: Dr. Ricardo Isaac Cázares Ramírez

2^{do.} Suplente: M. en I. Augusto Sánchez Cifuentes

Lugar donde se realizó la tesis: Facultad de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. SERGIO QUEZADA GARCÍA

Doris Cristina
Alitzel Ikikunari

Agradezco al Dr. Sergio Quezada García, tutor principal y Director de este proyecto, por el tiempo, dedicación, apoyo tanto académico y personal que me ha brindado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de realizar estudios de posgrado en sus instalaciones.

Agradezco el financiamiento otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Contenido

Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	iv
1. Introducción	1
1.1 Turbina de gas	3
1.2 Reacción de combustión.....	4
1.2.1 Óxido de nitrógeno.....	5
1.2.2 Monóxido de carbono.....	5
1.3 Constantes de equilibrio.....	7
2. Objetivos	9
2.1 Objetivo general	9
2.2 Objetivos particulares.....	9
3. Justificación.....	11
3.1 Cambio climático	11
3.2 Emisiones y transporte	12
3.3 Turbina de gas en aviación.....	15
4. Constantes de equilibrio.....	17
4.1. Combustión	17
4.2. Combustión estequiométrica.....	18
4.3. Combustión incompleta.....	19
4.4. Combustión con exceso de aire.....	20
4.5. Combustión con exceso de aire, incompleta y con producción de óxido nitroso.....	20
4.6. Propiedades termodinámicas.....	21
4.6.1. Calor específico.....	21
4.6.2. Cálculo de entalpía y entropía.....	24
4.7. Equilibrio.....	28
4.8. Criterio de Gibbs	28
4.9. Constante de equilibrio.....	29
4.10. Inconvenientes con la constante de equilibrio.....	34
5. Metodología	37
5.1 Secuencia de cálculo	37
5.2 Proceso para implementar en Python.....	41
6. Validación y casos de estudio	45

6.1 Validación	45
6.2 Casos de estudio	49
6.3.1 Índice de Emisiones	60
7. Recomendaciones y trabajo futuro	63
8. Conclusiones	65
Bibliografía	67
Apéndice I	71

Índice de Figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático de turbina de gas.....	3
Figura 1.2. Región de estabilización de la llama creada por la cámara de combustión	4
Figura 3.1. Clasificación de los gases contaminantes del aire.	12
Figura 3.2. Gramos de CO ₂ producidos por pasajero y por kilometro recorrido para cada medio de transporte.....	13
Figura 4.1. Comportamiento del poder calorífico para los diferentes componentes a utilizar.	24
Figura 4.2. Efecto de la presencia de gases inertes de la composición.	33
Figura 4.3. Comportamiento de K _p para diferentes reacciones en escala logarítmica en función de la temperatura.....	34
Figura 4.4. Inconveniente de la constante de equilibrio.....	35
Figura 5.1. Diagrama de flujo para calcular la constante teórica de equilibrio.	38
Figura 5.2. Diagrama de flujo para calcular la constante prima de equilibrio.	40
Figura 5.3. Diagrama de flujo de proceso en Python.	43
Figura 6.1. Concentración de NO variando temperatura y presión.	50
Figura 6.2. Concentración de NO variando temperatura y exceso de aire.	51
Figura 6.3. Concentración de CO variando temperatura y presión.	51
Figura 6.4. Concentración de CO variando temperatura y exceso de aire.	52
Figura 6.5. Concentración de NO ₂ variando temperatura y presión.....	53
Figura 6.6. Concentración de NO ₂ variando temperatura y exceso de aire.....	53
Figura 6.7. Concentración de O ₂ variando temperatura y presión.....	54
Figura 6.8. Concentración de O ₂ variando temperatura y exceso de aire.....	55
Figura 6.9. Concentración de CO ₂ variando temperatura y exceso de aire.	55
Figura 6.10. Concentración de CO ₂ variando la temperatura y presión.	56
Figura 6.11. Concentración de NO variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.	57
Figura 6.12. Concentración de CO variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.	57
Figura 6.13. Concentración de O ₂ variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.	58
Figura 6.14. Concentración de NO ₂ variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.	59
Figura 6.15. Concentración de CO ₂ variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.	59
Figura 6.16. Índice de emisión del NO a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.	61
Figura 6.17. Índice de emisión del CO a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.....	62
Figura 6.18. Índice de emisión del NO ₂ a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.	62

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Modalidad del tipo de tecnología generadora de energía y la capacidad efectiva instalada en México (2019).	2
Tabla 3.1. Gramos de CO ₂ producidos por medio de transporte.....	14
Tabla 4.1. Polinomios para el cálculo del calor específico.	22
Tabla 4.2. Constantes de polinomios para el cálculo del calor específico.	23
Tabla 4.3. Polinomio para el cálculo de la diferencia de entalpía.	25
Tabla 4.4. Entalpía de formación y entropía de absoluta a 25 °C.	27
Tabla 6.1. Condiciones de operación vuelo crucero.	45
Tabla 6.2. Condiciones de operación reportadas por Chen et al. (2017).....	46
Tabla 6.3. Coeficiente estequiométrico para cada componente.	46
Tabla 6.4. Diferencia porcentual comparativa para NO _x	47
Tabla 6.5. Condiciones de operación reportadas por Ramírez.	47
Tabla 6.6. Porcentaje de los gases de combustión.	48
Tabla 6.7. Coeficiente estequiométrico por cada componente.	48
Tabla 6.8. Comparativa de resultados.	49

1. Introducción

La combustión es un proceso químico exotérmico en el cual intervienen dos compuestos principales, el comburente y el combustible. Comúnmente el comburente que se utiliza es aire debido a que se encuentra en abundancia en cualquier lugar del mundo. Por otro lado, el combustible puede encontrarse en cualquier estado de la materia desde sólido como madera y carbón; líquido como: gasolina y diésel; y gaseoso como gas natural e hidrógeno. El combustible se encuentra en menor proporción durante la combustión, esta reacción tiene como principal característica la formación de una llama y la emisión de luz y calor.

A nivel industrial algunos de los usos más comunes para la combustión son:

- 1- Energía calorífica: para la generación de calor, en la industria metalúrgica.
- 2- Energía eléctrica: por medio de la combustión se calienta una masa de agua, generando así vapor a alta presión y temperatura, el vapor pasa a través de una turbina que a su vez impulsa un generador eléctrico.
- 3- Reducción de residuos: por medio de la combustión se reduce el volumen del material orgánico impráctico para disminuir su costo de almacenaje.
- 4- Reciclaje: el calor proveniente de la combustión es útil para esterilizar y fundir plásticos para darles un nuevo uso.
- 5- Secado: es favorable el uso del calor rechazado de cierta combustión para el secado de madera o de diferentes materiales.

La combustión también está presente en nuestra vida diaria, directa o indirectamente. En todo hogar los alimentos que se cocinan son calentados desde una estufa o bien, el agua que se utiliza para la regadera e incluso la calefacción del hogar proviene de un *boiler* de gas. Existen casos donde los ejemplos anteriores suelen hacer uso de energía eléctrica, sin embargo, es muy probable que la energía eléctrica, que se utiliza para dicho proceso, sea generada a partir de la quema de un combustible.

La combustión no sólo se limita al uso industrial, doméstico y la producción de energía eléctrica, también se encuentra presente en el uso del transporte, llámese privado o público de forma terrestre, marina o aérea. A nivel mundial el consumo energético destinado al transporte es del 35% [1]. La mayor parte de los vehículos es impulsada por motores de

gasolina, diésel, gas licuado o comprimido y a reacción, todos ellos trabajan con combustibles derivados del petróleo.

Actualmente México genera la mayor parte de su energía eléctrica a partir de la combustión de hidrocarburos [2]. En la **Tabla 1** se observa que la capacidad efectiva instalada en México es alrededor de 70 GW, el 33% de esta capacidad emplea fuentes renovables de energía y el 67% restante proviene de algún hidrocarburo. Más de la mitad de esta capacidad utiliza la tecnología de ciclo combinado.

El principio de la tecnología del ciclo combinado es la obtención de energía por medio de dos ciclos termodinámicos, ciclo *Brayton*, y ciclo *Rankine*. La turbina de gas del ciclo *Brayton* se acciona por medio de la combustión de gas natural con aire atmosférico, la turbina es impulsada por los gases de combustión, ésta a su vez está acoplada a un generador eléctrico. Con el calor desechado procedente de la turbina de gas se calienta una masa de agua, para generar vapor a alta presión, para mover una turbina que también está acoplada a un generador eléctrico.

Tabla 1.1. Modalidad del tipo de tecnología generadora de energía y la capacidad efectiva instalada en México (2019).

Tecnología	Porcentaje de capacidad instalada [%]	Capacidad instalada [MW]
Ciclo combinado	36.5	25,569.35
Térmica convencional	17	11,909.01
Carboeléctrica	7.7	5,394.08
Turbogas	4.6	3,222.44
Combustión Interna	1	700.53
Hidroeléctrica	18	12,609.54
Eolo eléctrica	6.8	4,763.60
Fotovoltaica	2.6	1,821.38
Nucleoeléctrica	2.3	1,611.22
Cogeneración	2	1,401.06
Geotermoeléctrica	1	700.53
Bioenergía	0.5	350.27
Total	100	70,053

Fuente: Elaboración propia con datos de (CENACE, 2019) .

1.1 Turbina de gas

En la **Figura 1.1** se muestra una representación esquemática de la turbina de gas y sus principales componentes, éstos son: turbocompresor, cámara de combustión y turbina. El ciclo de una turbina comienza por el ingreso de aire en el turbocompresor (proceso 1-2), el cual es el componente encargado de aumentar la presión del aire; posteriormente en la cámara de combustión el aire se mezcla con el combustible provocándose la combustión que trae consigo un aumento de temperatura (proceso 2-3), la mezcla de gases producto de la combustión sale de la cámara de combustión y entra a la turbina, donde se expande impulsando sus alabes (proceso 3-4), el eje de la turbina suministra el trabajo necesario para hacer funcionar al turbocompresor y al equipo que se acople con ésta, por ejemplo un generador eléctrico.

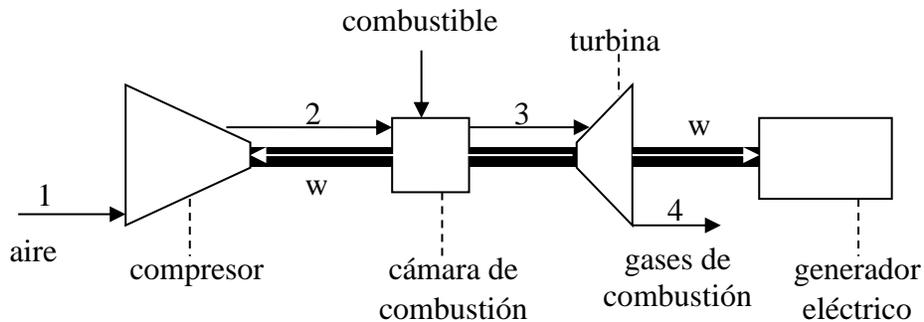


Figura 1.1. Diagrama esquemático de turbina de gas

La cámara de combustión tiene la tarea de quemar grandes cantidades de combustible suministrado, a través de las boquillas de rociado, con grandes volúmenes de aire proveniente del compresor manteniendo una combustión estable y eficiente en un amplio rango de condiciones de operación según requiera la turbina. Además, se debe tener en cuenta que este proceso debe tener la máxima liberación de calor disponible por el combustible y la mínima caída de presión posible [3].

Una cámara de combustión está compuesta principalmente por dos zonas, en la primera zona se desarrolla la mezcla de combustible con aproximadamente el 20% del aire proveniente del compresor. En la segunda zona se estabiliza la llama con el aire restante que es suministrado en secciones.

En la **Figura 1.2** se pueden ver las dos zonas de la cámara de combustión. En la zona primaria, la relación de combustible-aire es aproximadamente de 60:1, el aire restante se debe agregar poco a poco conforme se desarrolle la llama. En la segunda zona, o zona de dilución, el aire debe agregarse después de finalizar la reacción primaria. El aire de dilución se debe agregar gradualmente para no apagar la flama, logrando así un perfil de salida deseable y durar el mayor tiempo posible en el entorno de la cámara de combustión [4].

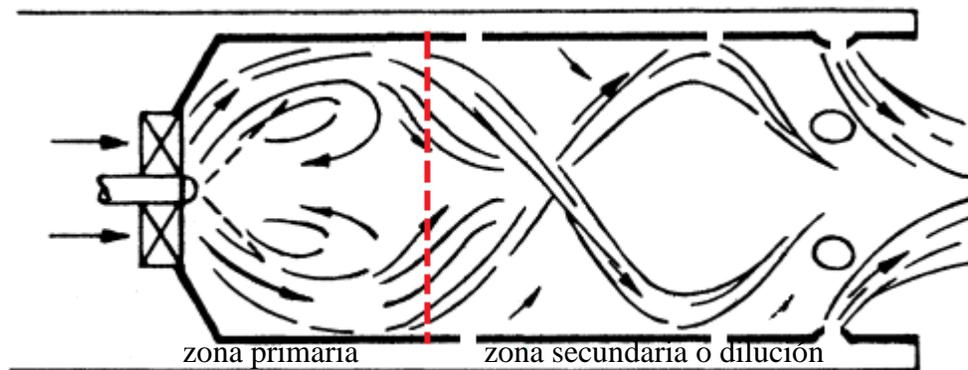


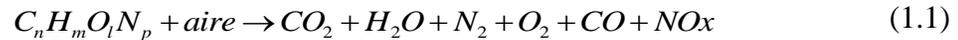
Figura 1.2. Región de estabilización de la llama creada por la cámara de combustión
Fuente: Elaboración a partir de Boyce, 2002 [4].

La eficiencia de la turbina de gas aumenta al incrementar la temperatura de quemado o bien al incrementar la temperatura de entrada de los gases de combustión a la entrada de la turbina. Esto ha sido posible debido al desarrollo de nuevos materiales y por la implementación de enfriamiento en los alabes de la turbina. Sin embargo, las mayores temperaturas de combustión favorecen la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC), los cuales son los responsables de la formación de ozono al nivel del suelo y la producción de *smog*.

1.2 Reacción de combustión

Independientemente del tipo de uso final los principales componentes que se encuentran después de la combustión son el dióxido de carbono (CO_2), vapor de agua (H_2O), nitrógeno (N_2) y oxígeno diatómicos (O_2), monóxido de carbono (CO) y derivados del nitrógeno

comúnmente llamados óxidos nitrosos (NO_x), tal como se puede observar en la **Ec. 1.1**. Todos estos productos son responsables del calentamiento global.



Donde los subíndices n , m , l y p representan el número de moles de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno respectivamente, contenidos en el combustible.

1.2.1 Óxido de nitrógeno

Durante el proceso de la combustión los óxidos nitrosos se generan en toda la cámara de combustión debido a la disociación entre los elementos de N_2 , O_2 y derivados contenientes de estos dos componentes. La formación de óxidos nitrosos, al igual que, el óxido de nitrógeno y bióxido de nitrógeno depende de la temperatura, se sabe que su producción empieza alrededor de 1000 K. Normalmente se encuentran inmersos en los gases de combustión. El componente dominante es el óxido nítrico (NO), con concentraciones del orden de 20 PPMv a 220 PPMv seguido del bióxido de nitrógeno (NO_2) con concentraciones del orden del 2 PPMv a 20 PPMv [5]. Uno de los métodos utilizados para medir la concentración total de óxido de nitrógeno es con un analizador de quimioluminiscencia [6].

1.2.2 Monóxido de carbono

Otro compuesto que se encuentra en la combustión es el monóxido de carbono (CO), que es altamente dañino para la salud, debido a que impide el transporte de oxígeno a la sangre. El CO es incoloro e inoloro, por lo tanto, es un gas imperceptible. Su principal producción se debe a la combustión incompleta de los hidrocarburos o por exceso de oxígeno presente en el comburente.

La presencia del CO en el escape de la cámara de combustión en grandes cantidades depende de varias características durante el proceso de combustión, por mencionar algunas se tiene:

- Combustión incompleta
- Mezcla inadecuada de combustible y el comburente
- Efectos de enfriamiento del refrigerante del revestimiento
- Tiempo de residencia insuficiente en la cámara de combustión del combustible y el comburente

El CO se forma en la zona primaria de la cámara de combustión en cantidades que exceden los niveles de equilibrio en mezclas de combustible magro y estequiométricas [7]. Sin embargo, la admisión posterior de aire adicional en la zona de dilución reduce la temperatura del gas contrarrestando la formación de CO, haciendo la conversión de CO a CO₂ [7].

Existen diferentes métodos para conocer la composición de los gases emitidos por la combustión, entre los más comunes se encuentran: el analizador de cromatografía [8], el analizador infrarrojo [9], [10], analizador electroquímico [10], el analizador de partículas Doppler de fase [11], el analizador de gas *Fourier Transform of Interferogram to Spectrum* FTIR de múltiples componentes en línea [12]–[14] y el analizador Shimadzu [15], por mencionar algunos.

A lo largo del tiempo se han propuesto procedimientos sofisticados para describir el comportamiento de los procesos químicos, así como equipos para analizar pequeñas partículas sólidas, o bien se ha desarrollado software con modelos matemáticos capaces de describir, e incluso predecir el desarrollo de una partícula e incluso el conjunto de procesos que pasan dentro y fuera de cualquier contenedor que efectúe cualquier tipo de reacción y acción.

Un método analítico común para el cálculo de los productos de un proceso químico es el balance estequiométrico de especies. Sin embargo, la limitante de este método es el número de especies presentes en los productos, debido a la carencia de ecuaciones para el balance de especies se tiene un mayor número de variables que de ecuaciones. El método de la constante de equilibrio se suele utilizar para el emparamiento de ecuaciones.

1.3 Constantes de equilibrio

Una reacción química normalmente continúa hasta que no se producen cambios en la concentración molar de los productos. En ese punto, se dice que la reacción ha alcanzado un estado de equilibrio y es posible establecer la composición química de los productos [16].

Para obtener las concentraciones molares de los productos de una reacción se requiere conocer las constantes de equilibrio en función de la presión, composición estequiométrica o temperatura. Las constantes de equilibrio han sido usadas ampliamente para determinar la composición de los productos de una reacción química, a continuación, se mencionan algunos ejemplos.

Kudrev (2008) [17] emplea las constantes de equilibrio para obtener un sistema cerrado, en un problema subespecificado (problema con más incógnitas que variables), para el cálculo de complejos de oro.

Las constantes de equilibrio son ocupadas en el área de la medicina para la determinación de la formación de aductos amino carbonatados (formación de sales con componentes de tipo $C_nN_pH_mO_l$), que son componentes difíciles de rastrear. Sin embargo, empleando las constantes de equilibrio se puede tener control de elementos traza y así regular algunas reacciones biológicas en el cuerpo humano [18].

Rai & Kitamura (2017) [19] estudian el comportamiento de las bacterias isosaccharínica (bacteria que ayuda a la eliminación de desechos nucleares), aplicando las constantes de equilibrio, desprotonación y lactonización, prediciendo así, el desarrollo de actínidos en depósitos geológicos.

Gülfen et al. (2018) [20] emplean el método de las constantes de equilibrio para observar el comportamiento que tienen las trazas de cobre con una hormona de insulina y comparan los resultados con datos experimentales, encontrando una similitud entre éstas.

Ali & Baiker (2019) [21] comparan las constantes de equilibrio con valores experimentales que describen el comportamiento de deshidrogenación de metilciclohexano, teniendo como resultado, un comportamiento similar.

En este trabajo de investigación se desarrolla una metodología para el cálculo de las principales especies químicas presentes en los productos de la reacción de combustión como

son H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 , CO , NO , NO_2 , H_2 . La metodología emplea las constantes de equilibrio para reducir los grados de libertad del sistema de ecuaciones generado. Dicho sistema es resuelto con una la metodología que se pueda resolver con cualquier lenguaje de programación, en este trabajo se utiliza Python 3.6.3, el cual se puede ejecutar en cualquier sistema operativo, ya que se encuentra como software libre.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Analizar la composición de las especies químicas producto de la combustión a diferentes condiciones de operación como lo son: temperatura, presión, exceso de aire y tipo de combustible. Para proponer alternativas de operación enfocadas en disminuir las emisiones de gases nocivos para el hombre y el medio, como el CO y los NOx. Para esto se desarrolla una metodología para calcular la composición de los gases de combustión basada en las constantes de equilibrio.

2.2 Objetivos particulares

- Proponer una metodología que permita calcular las concentraciones para los componentes producto de la combustión empleando las constantes de equilibrio y plantear la forma en que ésta se lleva a cabo.
- Comparar los resultados obtenidos con la metodología empleada con datos publicados en la literatura para su validación.
- Aplicar la metodología propuesta a diferentes casos de estudio variando las condiciones de operación como lo son: temperatura, presión, exceso de aire y combustible.
- Realizar recomendaciones de operación para obtener la menor producción de compuestos nocivos.

3. Justificación

3.1 Cambio climático

En la actualidad el calentamiento global es una problemática tanto para los países desarrollados como para los países en vías de desarrollo. Ambos grupos han tomado como una de sus prioridades disminuir las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI) los cuales contribuyen al cambio climático. Organismos como *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) reportan un aumento de temperatura promedio de 1.5°C de la Tierra, atribuible a las actividades humanas, a partir de la era preindustrial [22]. Los principales GEI son los siguientes: vapor de agua, dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y ozono [23], dichos gases pueden ser mitigados con programas como: aumento de eficiencia energética, aumento de producción de energía y el uso de transporte por medio de fuentes renovables, y disminución de GEI por medio de una combustión más eficiente [24].

La disminución de GEI por combustión eficiente es notoria en el avance de los automóviles, se puede observar que cada vez se mejora la eficiencia de éstos, al disminuir el consumo de combustible recorriendo mayores distancias. Otra forma de disminuir los GEI es implementando equipos en la poscombustión como: filtros de partículas, catalizadores de oxidación, y recirculadores. Los motores actuales Diesel han disminuido en 91% las partículas emitidas por la combustión respecto a motores Diesel con antigüedad mayor o igual a 10 años.

El interés en disminuir los gases producto de la combustión, es debido al efecto que tienen en el calentamiento global y los efectos perjudiciales que esos gases tienen en la salud del ser humano. En la **Figura 3.1** se pueden observar algunos componentes primarios y secundarios contaminantes del aire y el impacto que tienen en la salud.

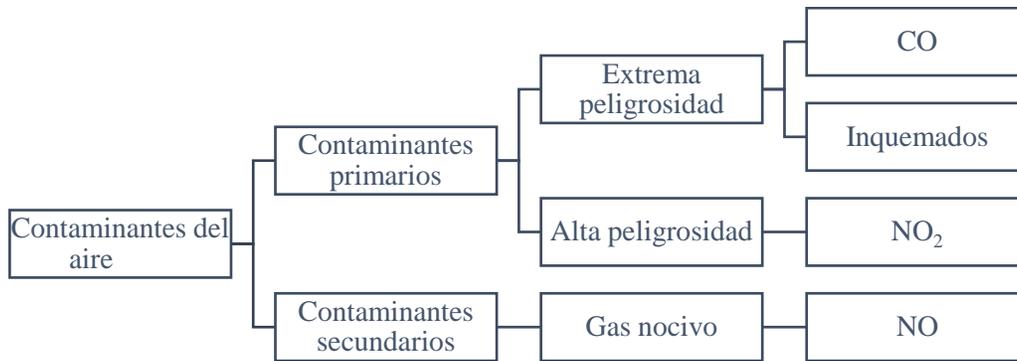


Figura 3.1. Clasificación de los gases contaminantes del aire.
Fuente: Elaboración propia con datos de Shote et al. (2019) [25].

Tanto los inquemados como los óxidos de nitrógeno son perjudiciales para la salud, cuyo impacto depende de la concentración y el tiempo de exposición. Los efectos pueden ser desde simples mareos, dolores de cabeza, náuseas, irritación de la piel y ojos, hasta la producción de células cancerígenas al entrar al sistema respiratorio y hacer reacción con el nitrógeno que se respira formando ácido nítrico. El termino NO_x engloba los siguientes gases: N₂O, N₂O₃, NO₂, N₂O₅ y NO. Mientras que los inquemados dan lugar a numerosos hidrocarburos como: C₂H₆, C₂H₈, C₆H₆, C₂H₂, CHO, CH₄ y CH₂; óxidos de nitrógeno como: NO y N₂O, compuestos de nitrógeno reducidos como: NH₃ y HCN; gases de azufre como: SO₂, OCS y CS₂; halocarburos como: CHCl y CH₃Br; así como CO y partículas [26].

3.2 Emisiones y transporte

A nivel nacional, en el año 2015 y de acuerdo a los datos reportados por el INECC [27], el sector transporte contribuyó con 25.1% de los GEI, este porcentaje es mayor a las emisiones producidas por la industria generadora de energía. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los medios de transporte no contribuyen con la misma cantidad de gases contaminantes. La **Figura 3.2** muestra el número de pasajeros promedio y el factor de emisión (*FE*) de los transportes más utilizados [28].

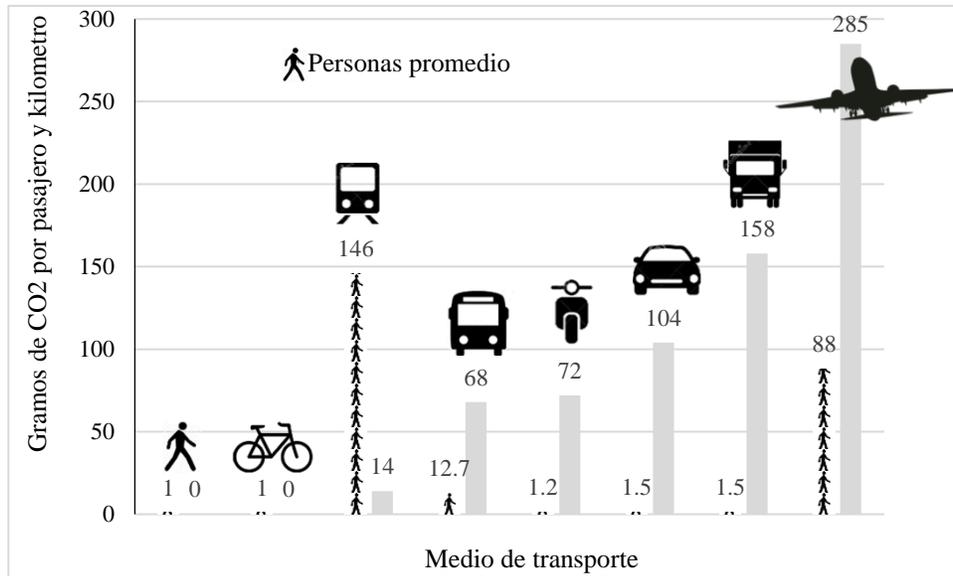


Figura 3.2. Gramos de CO₂ producidos por pasajero y por kilometro recorrido para cada medio de transporte.

Fuente: Elaboración propia con datos de AEMA (2016) [28].

Figuras tomadas de Ilustracao de barra [29]

Un indicador utilizado para cuantificar la cantidad de CO₂ producido por los medios de transporte es la densidad lineal, que es la cantidad de CO₂ que produce un medio de transporte al recorrer un kilómetro, y está dada por [30]:

$$\rho_l = FE \cdot n_p \quad (3.1)$$

donde n_p es el número promedio de personas transportado y FE es el factor de emisión, el cual está dado por:

$$FE = \frac{m_{CO_2}}{n_p \cdot D} \quad (3.2)$$

donde m_{CO_2} son los gramos de CO₂ producidos por el medio de transporte y D es la distancia recorrida por el transporte.

En la **Tabla 3.1** se reportan los valores del factor de emisión (FE) y de densidad lineal ρ_l de cada medio de transporte. Además, se observa que la mayor producción de CO₂ por kilómetro recorrido corresponde al transporte aéreo, mientras que se tienen producciones nulas al

caminar y hacer uso de la bicicleta. Los transportes aéreo y férreo son los que transportan el mayor número promedio de personas, el transporte férreo transporta casi el doble de personas, produciendo sólo una décima de las emisiones del transporte aéreo. En contraste, la motoneta, automóvil y camioneta transportan aproximadamente el mismo número promedio de personas, sin embargo, por medio de la densidad lineal se observa que la motoneta produce una tercera parte de lo que produce la camioneta tras recorrer un kilómetro de distancia.

Tabla 3.1. Gramos de CO₂ producidos por medio de transporte.

Medio	Personas promedio	FE [g_{CO_2}/pkm]	ρ_l [g_{CO_2}/km]
Caminar	1	0	0.0
Bicicleta	1	0	0.0
Tren	156	14	2184.0
Autobús	12.7	68	863.6
Motoneta	1.2	72	86.4
Automóvil	1.5	104	156.0
Camioneta	1.5	158	237.0
Avión	88	285	25080.0

Fuente: Elaboración propia con datos de AEMA, 2016 [28].

Es importante el énfasis que se da al estudio de las emisiones de CO₂ y los NO_x debido al incremento de estos gases a nivel mundial. Debido al incremento del tráfico aéreo, y su producción de GEI, esta industria se encuentra en la búsqueda de disminuir las emisiones de GEI por medio de mejoras tecnológicas, cambios o remplazos de combustible u opciones regulatorias de sus emisiones [31]. Se tiene previsto que en ciertas regiones del mundo para el año 2035 las emisiones de NO_x aumenten 43%, mientras que las emisiones de CO₂ aumentarán 45% con respecto al 2014, esto de no efectuarse cambios en dicho medio de transporte [32].

Actualmente, la flota aérea comercial a nivel mundial cuenta con un mayor número de motores de tipo reacción, también conocidos como turbinas de gas [33] [34].

3.3 Turbina de gas en aviación

Al inicio de la aviación, en 1940, la temperatura a la entrada de la turbina era aproximadamente de 550°C, con una relación de presión de 4.2 y una eficiencia térmica de 17.4%. Para el año 2000 la temperatura a la entrada de la turbina se incrementa hasta alcanzar los 1316°C, la relación de presión también aumenta hasta 42 y por lo tanto se tiene una mayor eficiencia, aproximadamente de 38.6% [35]. La compañía Roll-Royce planea llegar a una relación de presión de 70:1 para el año 2025 [36]. Gran parte de este avance, se debe al desarrollo de la tecnología para crear materiales que pueden soportar altas temperaturas y velocidades.

Sin embargo, tal desarrollo ha incentivado al sector aéreo comercial a incrementar su flota en 3.4% respecto al año 2018, aumentando así, 4.6% el tráfico aéreo [37].

Lee et al. (2010) [38] estiman que para mediados de siglo el crecimiento de las emisiones de CO₂ provenientes de los combustibles fósiles se dupliquen, en comparación al año 2010. Además, gran parte de esas emisiones corresponderán al sector transporte aéreo, ya que éste ha tenido un crecimiento de 3 a 4 veces los niveles de GEI en comparación al año 2000.

Se conoce que la combustión del combustible Jet-A (utilizado en aeronaves) pierde un 24% de su energía química en la combustión debido a la presencia de CO₂ en una turbina a reacción [39]. Esto sin mencionar la disminución de eficiencia por la producción de los óxidos nitrosos e inquemados que se obtienen debido a la naturaleza del combustible.

Conocer la composición de los combustibles más contaminantes puede ayudar a mitigar el calentamiento global. Sin embargo, los datos que se pueden obtener en condiciones crucero con combustibles típicos provenientes del petróleo son escasos y muchas veces nulos [40], [41].

Las propiedades como la presión, temperatura, exceso de aire y la altura son propiedades de cualquier mecanismo que obtiene la energía de un combustible, además, de ser variables que se pueden anticipar antes de colocar dicho mecanismo, ya sea que se encuentre fijo o móvil. Sin embargo, el equipo para medir los productos de la combustión obtiene valores después de haber colocado dichos mecanismos y llevarse a cabo la combustión.

Estimar la composición de los gases de combustión, antes de llevarse a cabo, puede ayudar a elegir un combustible que tenga como productos gases menos nocivos para la salud, además, de conocer con mayor precisión el impacto en el ambiente, anticipándose a tener inconvenientes para cumplir con normas que puedan detener un proyecto. Sin embargo, para saber cuáles son los gases que se encuentran presentes en los productos de la combustión, se debe hacer uso de equipos especializados, los cuales dependiendo de la marca, tipo de sensor, uso previsto y la precisión con la cual deben contar, pueden llegar a alcanzar precios de varios miles de dólares [42]. Por lo tanto, un inconveniente de los equipos de análisis de composición; es el costo económico, ya sea para analizar una o varias partículas o en general un proceso. Por otro lado, el software necesario para visualizar dicho proceso es recurrente de licencias que de igual manera tienen costos prohibitivos para un gran número de instituciones académicas y/o de investigación. Es por ello, que se debe recurrir a procesos analíticos que ayuden a solucionar este tipo de inconvenientes recurriendo al uso de software libre o bien software que esté al alcance de un mayor número de usuarios.

4. Constantes de equilibrio

El objetivo del presente capítulo es plantear una metodología para determinar la composición de los gases producto de la combustión a través de calcular las constantes de equilibrio. Para ello, primero se aborda el proceso de la combustión, posteriormente, se presenta la reacción de combustión estequiométrica, la reacción de combustión incompleta y la reacción de combustión real, la cual se lleva a cabo con exceso de aire para obtener los componentes principales de una reacción real. Por otro lado, para obtener el valor de la constante de equilibrio para una reacción, primero se requiere calcular el valor de la energía libre de Gibbs de cada componente que interviene en la reacción. Sin embargo, el valor de la energía libre de Gibbs es función de la entalpía y la entropía. Dado que, tanto la entalpía como la entropía están en función del calor específico, y éste a su vez es función de la temperatura, se debe contar con expresiones matemáticas que describan su comportamiento, estas expresiones se presentan a continuación.

4.1. Combustión

La combustión es una reacción química, en la cual intervienen dos componentes principalmente, el combustible y el comburente. La composición de los productos de la combustión está relacionada con los componentes de la molécula del combustible, entre más componentes contenga mayor es la cantidad de moléculas más pequeñas que se generan como productos de una reacción química al efectuarse la disociación del combustible. Cabe mencionar que, los combustibles con mayor abundancia; son aquellos que se componen de carbono e hidrogeno principalmente, a este tipo de combustibles se les da el nombre de *hidrocarburos*; los comburentes más conocidos o más utilizados son: oxígeno puro y aire. Con este último se obtienen tres principales productos: agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), y nitrógeno (N_2), los cuales son productos de una combustión completa, en otras palabras, la combustión completa requiere que el oxígeno sea suficiente para hacer reaccionar todo el carbono e hidrogeno contenidos en el combustible. Cuando se utiliza oxígeno como comburente la reacción es completa cuando no se tiene exceso de oxígeno y únicamente se obtienen como productos de la combustión CO_2 y H_2O . Un producto importante que está

presente en una reacción real de combustión es el monóxido de carbono (CO), el cual se forma debido a una combustión incompleta o bien cuando se tiene exceso de aire.

La composición volumétrica del aire, en condiciones donde no se presenta humedad alguna, es principalmente de aproximadamente 21% y 78% de oxígeno y nitrógeno, respectivamente, mientras que el 1% restante se compone de una gran cantidad de gases. Estos gases no son relevantes en el balance, debido a la pequeña cantidad presente en el aire, por lo tanto, se considera una relación de 21 a 79. Este balance puede ser tomado como:

$$1\text{mol}_{O_2} + 3.76\text{mol}_{N_2} = 4.76\text{mol}_{\text{aire}} \quad (4.1)$$

$$1\text{kg}_{O_2} + 3.31\text{kg}_{N_2} = 4.431\text{kg}_{\text{aire}} \quad (4.2)$$

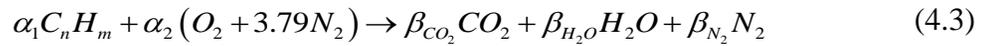
A temperaturas normales, el nitrógeno diatómico (N_2) es un elemento estable que no reacciona con ningún otro elemento, sin embargo, a temperaturas por encima de los 1000 K, en presencia de una llama, el nitrógeno reacciona con el oxígeno para formar óxido nítrico (NO). Mientras que a temperaturas inferiores, el óxido nítrico vuelve a reaccionar con el oxígeno produciendo así dióxido de nitrógeno (NO_2), estas temperaturas suelen estar entre los 800 K y 1300 K [43].

Para este trabajo las especies atómicas se conservan debido a la ausencia de reacciones de tipo nuclear, por lo tanto, se puede aplicar el principio de conservación de masa. Independientemente de cuál sea el estado en que se encuentre el combustible, líquido, sólido o gaseoso, al entrar a la cámara de combustión regularmente se conoce su composición, sin embargo, una vez que éste se mezcla con el aire entrante la composición final de los gases de combustión es difícil de medir. Esto da pie a la búsqueda de métodos para determinar su composición.

4.2. Combustión estequiométrica

El proceso de combustión estequiométrica ocurre cuando se inyecta la cantidad de aire exacta para quemar una cantidad de combustible deseado, cabe mencionar que durante este proceso sólo se obtienen tres componentes como gases producto, los cuales corresponden a dióxido

de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O) y nitrógeno diatómico (N₂), esta reacción tiene la forma:



donde α_1 representa el número de moles de combustible, α_2 es el número de moles de aire, β_{CO_2} representa el número de moles de dióxido de carbono, β_{H_2O} es el número de moles de vapor de agua y β_{N_2} es el número de moles de nitrógeno, estas variables se pueden calcular a partir de:

$$\alpha_2 = \alpha_1 \left(n + \frac{m}{4} \right) \quad (4.4)$$

$$\beta_{CO_2} = \alpha_1 \cdot n \quad (4.5)$$

$$\beta_{H_2O} = \alpha_1 \cdot m \quad (4.6)$$

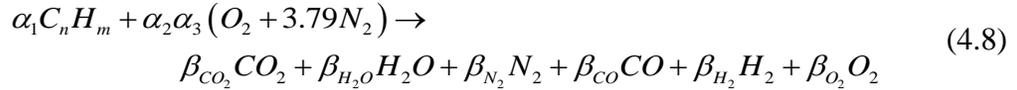
$$\beta_{N_2} = 3.76 \cdot \alpha_2 \quad (4.7)$$

donde n y m son la cantidad de átomos de carbono e hidrogeno, respectivamente, contenidos en un mol de combustible.

Es importante mencionar que esto sólo es una idealización y no ocurre en una combustión real, sin embargo, este método sirve como punto de partida para determinar el exceso de aire en una reacción de combustión. El exceso de aire se ocupa para evitar una combustión incompleta.

4.3. Combustión incompleta

Una combustión incompleta se debe a diversos factores los cuales pueden originar la presencia, en los gases producto de la combustión, de monóxido de carbono, hidrógeno y oxígeno libre, entre otros. Dentro de los factores más comunes se encuentra la escasez de oxígeno, la mezcla imperfecta de combustible, tiempo insuficiente de combustión y temperatura demasiado baja para mantener la combustión. Una reacción incompleta tiene la forma:



donde β_{CO} es el número de moles de monóxido de carbono, β_{H_2} es el número de moles de hidrógeno, β_{O_2} es el número de moles de oxígeno y α_3 representa la escasez de aire porcentual y está dada por:

$$\alpha_3 = 1 \mp \frac{ea}{100} \quad (4.9)$$

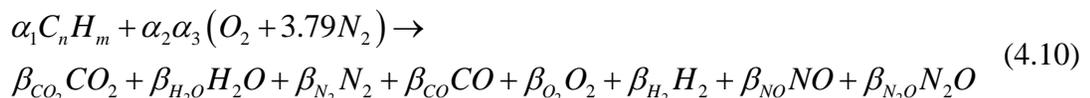
donde ea representa el porcentaje de escases de aire.

4.4. Combustión con exceso de aire

En los casos reales es imposible lograr una mezcla homogénea, por ello es necesario emplear un excedente de aire respecto al teórico y obtener una combustión de todo el combustible suministrado en la cámara de combustión. Se le denomina exceso de aire a la cantidad excedente de aire requerido por la combustión teórica, y es utilizado para evitar la combustión incompleta y los factores que se mencionan anteriormente dando lugar al valor porcentual positivo del ea .

4.5. Combustión con exceso de aire, incompleta y con producción de óxido nitroso

Para conseguir una combustión completa, es necesario un exceso de aire y el tiempo suficiente para que se lleve a cabo la reacción. Durante la combustión a temperaturas superiores a los 1000 K ocurre la disociación del nitrógeno y la presencia de O_2 que no ha reaccionado, favorece la formación de óxido nitroso (N_2O) y el monóxido de nitrógeno (NO). Esta reacción está dada por [44]:



donde β_{NO} es el número de moles del monóxido de nitrógeno, β_{N_2O} es el número de moles de óxido nitroso.

Para determinar el valor de las variables β en cualquier tipo de reacción en estado estacionario, se requiere de una propiedad llamada constante de equilibrio, la cual está en función de la energía libre de Gibbs, y a su vez, la energía libre de Gibbs depende de la entalpía y la entropía de cada sustancia a una temperatura dada. Para calcular el valor de la entalpía y la entropía, es necesario determinar el valor del calor específico. A continuación, se presenta un breve repaso de estas propiedades termodinámicas.

4.6. Propiedades termodinámicas

En la literatura se pueden encontrar tablas con las propiedades termodinámicas de diversas sustancias con distintos estados de referencia. En el presente trabajo se toma como estado de referencia 25°C y 1 atm, este estado también es conocido como estado estándar. También se considera la entalpía de reacción o de combustión la cual se define como la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos en el mismo estado para una reacción completa.

4.6.1. Calor específico

El calor específico es la cantidad de energía necesaria para elevar un grado la temperatura de una unidad de masa de una sustancia [45]. Este trabajo calcula el calor específico de cada componente presente después de una reacción de combustión, con el objetivo de tener detalle del comportamiento de sus propiedades termodinámicas dependientes de la temperatura. Tal comportamiento se puede calcular con expresiones de la forma:

$$c_p = a + bT + cT^\theta \quad (4.11)$$

donde T es la temperatura y el superíndice θ se refiere al valor al que debe ser elevada la temperatura para tener la mayor aproximación, a , b y c son constantes que dependen únicamente de los componentes.

En algunos componentes, el modelo matemático con características similares a la **Ec. 4.11**, se encuentra limitado en un rango de temperatura no mayor a los 1600 K. Por tal motivo, el cálculo del calor específico es tomado por distintas fuentes de la literatura con el propósito de tener la mejor aproximación en cada intervalo de temperatura. En la **Tabla 4.1** se presentan las ecuaciones polinómicas para cada componente en función de la temperatura, así como sus correspondientes unidades.

Tabla 4.1. Polinomios para el cálculo del calor específico.

Ecuación	Polinomio c_p	Componente	Unidades
(4.12)	$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$	N ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ O, O ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	kJ / kg K
(4.13)	$\frac{c_p}{R_u} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$	N ₂ , NO, CO, CH ₄ ,	kcal / kg K
(4.14)	$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$	H ₂ O	kcal / kg K
(4.15)	$c_p = a + bT + cT^{\frac{1}{2}}$	CO ₂	kcal / kg K
(4.16)	$c_p = a + bT + dT^{-2}$	N ₂ , NO, H ₂ , C	kJ / kg K

Fuente: creación propia a partir de datos obtenidos en la literatura [45]–[49].

En la **Tabla 4.2** se reportan las constantes que deben ser empleadas en el cálculo del calor específico. Para los componentes con dos conjuntos de constantes se debe de utilizar el segundo conjunto al alcanzar una temperatura igual o mayor a 1600 K.

Tabla 4.2. Constantes de polinomios para el cálculo del calor específico.

Sustancia	a	b	c	d	e	f	Unidad	Ec.
O ₂	25.48	152E-4	-7.155 E-6	1.312E-09			kJ / kg K	(4.12)
N ₂	28.9	-15.71E-4	8.081 E-6	-2.873E-09			kJ / kg K	(4.12)
	3.28	5.93E-4		4E-7			kcal	(4.13)
NO	29.34	-9.395 E-4	97.47 E-7	-4.187E-09			kJ / kg K	(4.12)
	3.387	6.29E-4		1.4 E-7			kcal	(4.13)
NO ₂	25.018	488E-4	-3 E-5	9 E-9	-1E-12	7E-17	kJ / kg K	(4.12)
N ₂ O	27.67988	51.14898	-30.64454	6.847911	-0.157906		kJ / kg K	(4.12)
	60.30274	1.034566	-0.192997	0.01254	-6.860254		kJ / kg K	(4.12)
H ₂ O	6.97	34.64E-4	-4.833E-07				kcal	(4.14)
H ₂	3.249	4.22E-4		8.3 E-7			kJ / kg K	(4.16)
C	1.771	7.71E-4		-8.67 E-6			kJ / kg K	(4.16)
CO	6.48	15.66E-4	-2.387E-07				kcal	(4.13)
CO ₂	18.036	-44.7 E-6	-158.08				kcal	(4.15)
CH ₄	1.702	90.81E-4	-2.164 E-6				kcal	(4.13)
	85.81217	11.26467	-2.114146	0.13819	-26.42221	-153.5327	kJ / kg K	(4.12)
C ₂ H ₆	6.9	0.1727	-6.41E-05	7.29E-09			kJ / kg K	(4.12)
C ₃ H ₈	-4.04	0.305	-1.57E-04	3.17E-08			kJ / kg K	(4.12)
C ₄ H ₁₀	3.96	0.372	-1.83E-04	3.50E-08			kJ / kg K	(4.12)

Fuente: creación propia a partir de datos obtenidos en la literatura [45]–[49].

La **Figura 4.1** muestra el comportamiento del calor específico para las sustancias que se presentan en la **Tabla 4.2** dentro de un rango de temperatura de 298.15 K a 3600 K, además se pueden observar tres comportamientos, alto, medio y bajo, correspondientes a los grupos de componentes (N₂O, CO₂), (H₂O), y (NO, CO, O₂, N₂), respectivamente. Dado a la clasificación de los grupos, se observa que en el grupo perteneciente a *bajo* se encuentran los comburentes comunes presentes en el aire y en el grupo *alto* regularmente se encuentran productos de la combustión ya que éstos requieren mayor energía para su producción o para elevar su temperatura.

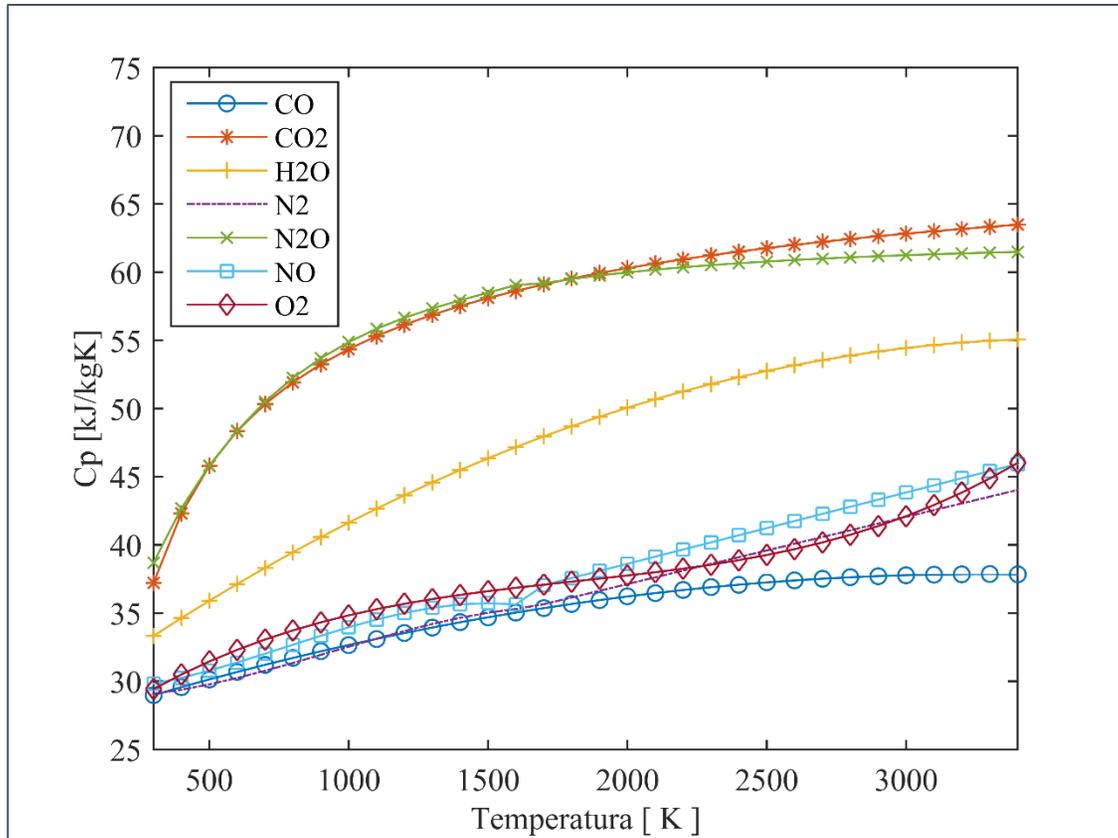


Figura 4.1. Comportamiento del poder calorífico para los diferentes componentes a utilizar.
Fuente: Elaboración propia con datos de la Tabla 4.1 y 4.2.

4.6.2. Cálculo de entalpía y entropía

Hacer uso de la primera ley de la termodinámica es de gran ayuda, ya que ésta se rige por la conservación de la energía, para un sistema abierto la primera ley de la termodinámica se puede expresar como:

$$\dot{Q} + \dot{W} = \sum_{\text{entrada}} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) - \sum_{\text{salida}} \dot{m} \left(h + \frac{v^2}{2} + gz \right) \quad (4.17)$$

donde \dot{W} corresponde al trabajo, \dot{Q} es el calor, $\frac{v^2}{2}$ es la energía cinética, gz es la energía potencial y h es la entalpía de un sistema cerrado.

Para la reacción de combustión que ocurre dentro de una cámara, se puede suponer que el proceso se mantiene en régimen estacionario y que la pérdida de calor es despreciable, además, el proceso no incluye ninguna interacción de trabajo ni la intervención de energía cinética y la combustión se efectúa a la misma altura por lo que no hay intervención de energía potencial [50]. Al aplicar las consideraciones anteriores, la **Ec. 4.17** se reduce a:

$$\Delta \bar{h}_i = \bar{h}_{p,i} - \bar{h}_{r,i} \quad (4.18)$$

donde los subíndices p y r corresponden a los productos y a los reactivos, respectivamente, mientras que i se refiere al componente. La entalpía de un componente i para sistemas reactivos está definida por:

$$\bar{h}_{i,T,P} = \Delta \bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + (\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm})_i \quad (4.19)$$

donde $\Delta \bar{h}_{f,298,i}^{\circ}$ es la entalpía de formación, definida como la variación de entalpía que tiene lugar cuando se forma un compuesto a partir de sus elementos estables a una temperatura y presión de referencia estándar, y $(\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm})_i$ es la variación de *entalpía sensible*.

Al sustituir la **Ec. 4.19** en **Ec. 4.18** se obtiene:

$$\Delta \bar{h}_{i,T,P} = \left[\Delta \bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + (\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm})_i \right]_p - \left[\Delta \bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + (\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm})_i \right]_r \quad (4.20)$$

El cálculo para encontrar el cambio de entalpía sensible mencionada en la **Ec. 4.20**, puede ser obtenido a partir de las expresiones de la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Polinomio para el cálculo de la diferencia de entalpía.

Ecuación	Diferencia de entalpía	Componentes
(4.21)	$\Delta h = \int c_p dT = aT + b \frac{T^2}{2} + c \frac{T^3}{3} + d \frac{T^4}{4} + e \frac{T^5}{5} + f \frac{T^6}{6}$	N ₂ , NO, NO ₂ , N ₂ O, O ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , N ₂ , NO, CO, CH ₄ , H ₂ O
(4.22)	$\Delta h = \int c_p dT = aT + b \frac{T^2}{2} - \frac{d}{T}$	N ₂ , NO, H ₂ , C
(4.23)	$\Delta h = \int c_p dT = aT + \frac{b}{2} T^2 + \frac{2d}{3} T^{3/2}$	CO ₂

Fuente: creación propia a partir de datos obtenidos en la literatura [45]–[49].

Por otro lado, el cambio de entropía para un sistema reactivo cerrado o de flujo estacionario a presión constante se expresa como [45]:

$$\Delta s = \int \frac{\delta q}{T} \quad (4.24)$$

donde Δs es el cambio de entropía, δq es la parcial de calor y T es la temperatura.

Al aplicar la suposición del gas ideal a presión contante, el criterio de la primera ley de la termodinámica, donde el cambio de estado en un gas ideal está dado por:

$$dq = du + Pdv \quad (4.25)$$

donde du es el cambio de energía interna, P es la presión y dv es el cambio de volumen, sin embargo, bajo la suposición de un comportamiento como gas ideal, du y Pdv están dados por:

$$du = c_v dT \quad (4.26)$$

$$P = \frac{RT}{v} \quad (4.27)$$

Al sustituir las **Ecs. 4.26** y **4.27** en la **Ec. 4.25** y a su vez en la **Ec. 4.24** se tiene:

$$ds = \int \frac{c_v dT}{T} + \int \frac{Rdv}{v} \quad (4.28)$$

pero $R = c_p - c_v$, así sustituyendo e integrando se tiene:

$$s_f - s_o = c_v \ln \frac{T_f}{T_o} + c_p \ln \frac{v_f}{v_o} - c_v \ln \frac{v_f}{v_o} \quad (4.29)$$

donde los subíndices f y o corresponden al estado final e inicial, respectivamente.

Empleando la relación de volumen y temperatura manteniendo la presión constante, correspondiente a:

$$\frac{v_o}{T_o} = \frac{v_f}{T_f} \quad (4.30)$$

Tal que la **Ec. 4.29** adquiere la siguiente forma:

$$s_T = s_o + c_p \ln \frac{T_f}{T_o} \quad (4.31)$$

donde T_f es la temperatura del estado al que se desea calcular la propiedad y T_o es la temperatura de referencia.

En la **Tabla 4.4** se encuentra la entalpía de formación y la entropía de referencia para cada componente. Los valores negativos de la entalpía de formación corresponden a una reacción exotérmica, o bien es la cantidad de energía que libera la sustancia hacia sus alrededores durante su formación. Mientras que un valor igual a cero corresponde a una sustancia que se encuentra estable. Por otra parte, un valor positivo corresponde a una reacción endotérmica y dicho valor es la energía necesaria para su formación.

Tabla 4.4. Entalpía de formación y entropía de absoluta a 25 °C.

Componente	h_f [kJ/kmol]	s° [kJ/kmolK]
N ₂	0	191.61
NO	90250	210.65
NO ₂	33180	240.04
H ₂ O	-241820	188.83
CO	-110530	197.65
CO ₂	-393520	213.80
O ₂	0	205.04
CH ₄	-74850	186.16
C ₂ H ₆	-84680	229.49
C ₃ H ₈	-103850	269.91
C ₄ H ₁₀	-126150	310.12
H ₂	0	130.68

Fuente: creación propia a partir de datos obtenidos en la literatura [45]–[49].

4.7. Equilibrio

El equilibrio hace referencia a un sistema confinado que no sufre cambio alguno, además, existen varios tipos de equilibrio, los cuales son *equilibrio mecánico* al no haber cambios de presión, *equilibrio térmico* al no haber cambios de temperatura, y *equilibrio químico* al no haber cambios en la composición química del sistema. Este último también hace referencia a cualquier reacción en estado reversible, es decir, las cantidades relativas de dos o más sustancias en los reactivos como en los productos permanecen constantes, de igual manera, una vez alcanzado el estado de equilibrio no se observan cambios físicos a medida que transcurre el tiempo.

Para definir una reacción reversible de cuatro componentes químicos se consideran los reactivos A y B que se unen para formar los productos C y D , sin embargo, los componentes C y D forman de nueva cuenta A y B , o bien, la reacción ocurre en ambos sentidos como:



donde α_i y β_i refieren a los coeficiente estequiométrico de cada componente i y \rightleftharpoons simboliza que la reacción puede llevarse a cabo en uno u otro sentido.

Suponiendo que la ecuación anterior se encuentra en equilibrio químico, se debe considerar que se encuentra a una temperatura y presión específica. En otras palabras, dado un cambio en cualquiera de estas propiedades (P , T) la composición química también cambia, dando origen a un nuevo estado de equilibrio.

4.8. Criterio de Gibbs

Una propiedad que permite emplear la definición de equilibrio, es la función de Gibbs, comúnmente utilizada en sistemas cerrados, sin embargo, también se emplea para sistemas donde se lleva a cabo una reacción química que se desarrolla cuando la presión y temperatura se encuentran en equilibrio con su alrededor.

Una reacción química puede alcanzar un estado de equilibrio antes de que se complete la combustión, aun cuando exista tiempo y oxígeno. Se dice que un sistema se encuentra en

equilibrio, si no se presentan cambios dentro del mismo. En sistemas adiabáticos el equilibrio químico se establece cuando la entropía del sistema reactivo alcanza un valor máximo [51]. Sin embargo, la mayoría de los sistemas reactivos que se encuentran en la práctica no son adiabáticos. Por ello, se proponen los siguientes criterios de equilibrio que se aplican a cualquier sistema reactivo:

- La composición química de la mezcla no cambia a menos que la temperatura y presión de la mezcla cambien.
- La reacción a T y P dados se lleva a cabo en dirección de una función de Gibbs decreciente. La reacción se detiene y se establece el equilibrio químico cuando la función de Gibbs alcanza un valor mínimo.
- Si la temperatura o la presión se modifican, el sistema reactivo tendrá un nuevo estado de equilibrio.

La variación de la función de Gibbs de un gas ideal con presión y temperatura fija puede calcularse a partir de:

$$\bar{g}_i^0 = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \quad (4.33)$$

Sustituyendo las **Ecs. 4.31** y **4.20** a la variación de la energía libre de Gibbs, para cualquier sustancia, puede evaluarse como:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{g}_i^0 = & \left[\Delta\bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + \left(\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm} \right)_i \right]_p \\ & - \left[\Delta\bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + \left(\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298K,1atm} \right)_i \right]_r - T_T \left(s_o + c_p \ln \frac{T_f}{T_o} \right) \end{aligned} \quad (4.34)$$

O bien, para una reacción como la **Ec. 4.32** se puede encontrar como:

$$G = \Delta\bar{h}_{f,298,i}^{\circ} + \Delta h_{T,298,i} - T s_{T,i} \quad (4.35)$$

4.9. Constante de equilibrio

Dado un sistema que contenga una mezcla de gases ideales a una temperatura y presión especificada, si las concentraciones de las sustancias que intervienen en el proceso no cambian, se dice que están en equilibrio, independientemente de la concentración inicial.

Dicho lo anterior, se denomina constante de equilibrio a la relación que existe entre la concentración de los reactivos y productos, manteniéndose constante a pesar del tiempo, siempre y cuando no exista variación de presión ni temperatura. Tomando como referencia la reacción de la **Ec. 4.32** el cambio de la energía libre de Gibbs está dado por [52]:

$$\Delta G_T^0(T) = \beta_c g_c(T) + \beta_d g_d(T) - \alpha_a g_a(T) - \alpha_b g_b(T) \quad (4.36)$$

Sin embargo, para mezclas de gases ideales en función de su temperatura de mezcla y sus presiones parciales, el cambio en la energía libre de Gibbs está dado por:

$$\Delta G_T^0(T) = -R_u T (\beta_c \ln P_c + \beta_d \ln P_d - \alpha_a \ln P_a - \alpha_b \ln P_b) \quad (4.37)$$

dando como resultado:

$$-\Delta G_T^0 = R_u T \ln \frac{P_C^{\beta_c} \cdot P_D^{\beta_d}}{P_A^{\alpha_a} \cdot P_B^{\alpha_b}} \quad (4.38)$$

donde P_i es la presión parcial de componente i , y el superíndice n_i se refiere al valor del coeficiente que interviene en la reacción de equilibrio.

Sin embargo, la **Ec. 4.38** es mayormente conocida como:

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_T^0}{R_u T}\right) = \frac{P_C^{\beta_c} \cdot P_D^{\beta_d}}{P_A^{\alpha_a} \cdot P_B^{\alpha_b}} \quad (4.39)$$

El lado izquierdo de la **Ec. 4.39** se define como constante de equilibrio en función de las presiones parciales para reacciones de gases ideales, la cual se puede reescribir como.

$$K_p \equiv \frac{P_C^{\beta_c} \cdot P_D^{\beta_d}}{P_A^{\alpha_a} \cdot P_B^{\alpha_b}} \quad (4.40)$$

La **Ec. 4.40** en función del número de moles a partir de la relación $P_i = n_i P = \frac{n_i}{n_T} P$ se puede reescribir como.

$$K_p = \frac{\beta_C^{n_c} \cdot \beta_D^{n_d}}{\beta_A^{n_a} \cdot \beta_B^{n_b}} \left(\frac{P}{\beta_T}\right)^{\Delta n} \quad (4.41)$$

donde Δn es la diferencia entre el número de moles de los productos y el número de moles de los reactivos en la reacción estequiométrica, $\beta_i^{n_i}$ son el número de moles de los productos presentes en la combustión elevados a su coeficiente estequiométrico α o β de la **Ec. 4.32** y el subíndice T indica la suma total de las β 's presentes en la reacción real que se desea estudiar.

La constante de equilibrio también se puede expresar en función de sus coeficientes estequiométricos como [45], [51], [53]:

$$K_0 \equiv \exp \frac{-\Delta G_T^0}{R_u T} \quad (4.42)$$

o bien

$$\ln K_0 = \frac{-\Delta G_T^0}{R_u T} \quad (4.43)$$

En otras palabras, de acuerdo con **Ec. 4.41** y **Ec. 4.43** la composición de equilibrio de una mezcla de gases ideales se determina mediante.

$$K_0 = K_p \quad (4.44)$$

Sin embargo, la ecuación que se usa comúnmente en la literatura es la **Ec. 4.41** [45], [51], [53]. A continuación, se presenta una lista de características que ayudan a comprender el uso de la misma.

- 1- La energía libre de Gibbs para gases inertes no es relevante por lo que se toma como cero. Además, en sistemas heterogéneos, la constante de equilibrio depende únicamente de los componentes gaseosos o disueltos que se encuentran en el sistema.
- 2- La inversa de la constante de equilibrio K_p es $1/K_p$, sin embargo, depende en gran medida de cómo se formula la reacción.

$$\begin{array}{l} K_p = 3.1594 \times 10^{10} \\ K_p = 3.1651 \times 10^{-11} \end{array} \quad \text{para} \quad \begin{array}{l} CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2 \\ CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2 \end{array} \quad \text{a} \quad \begin{array}{l} 1000K \\ 1000K \end{array}$$

- 3- El valor de K_p mayor a 1000 indica una mayor cantidad de productos, un valor de K_p menor a 0.001 apunta a una mayor cantidad de reactivos y un valor entre 0.001 $< K_p < 1000$ presenta una equivalencia tanto en productos como en reactivos.
- 4- El cambio de presión afecta la composición de la mezcla, contrarrestando cualquier efecto que pueda repercutir en el valor de K_p .

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \left. \vphantom{CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2} \right\} K_p = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_{CO}\beta_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{\Sigma\beta} \right)^{-1/2} \quad (4.45)$$

o bien

$$K_p (P)^{-1/2} = \frac{\beta_{CO_2} (\Sigma\beta)^{-1/2}}{\beta_{CO}\beta_{O_2}^{1/2}} \quad (4.46)$$

La presencia de gases inertes afecta el equilibrio de la composición, esto se describe con la ecuación anterior, donde se toma el termino $(P/\Sigma\beta)^{\Delta n}$ excluyendo el término de la presión, un aumento en el número de moles de los gases inertes, aumenta el valor de Δn_i y a su vez el valor de $\Sigma\beta$, con ello se contrarresta el efecto de la presencia de los gases tal como se muestra en la **Figura 4.2**.

- 5- La presencia de gases inertes no afecta a la constante de equilibrio, sin embargo, afecta la composición de equilibrio.
- 6- La proporcionalidad de K_p es dependiente del coeficiente de la relación estequiométrica.

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \text{se tiene} \quad K_{CO_2} = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_{CO}\beta_{O_2}^{1/2}} = (K_{CO_2})^{-1/2} \quad (4.47)$$

o bien

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 \quad \text{se tiene} \quad K_{CO_2} = \frac{\beta_{CO_2}^2}{\beta_{CO}^2\beta_{O_2}} = (K_{CO_2})^{-1} \quad (4.48)$$

- 7- La relación de la constante de equilibrio no prevé la velocidad de una reacción, proporciona únicamente la composición de ésta.

Composición inicial	Composición de equilibrio a 3000 K, 1 atm
1 mol H ₂ → Combustión →	0.921 mol H ₂ 0.158 mol H $K_P = 0.0251$
1 mol H ₂ 1 mol N ₂ → Combustión →	0.380 mol H ₂ 1.240 mol H 1 mol N ₂ $K_P = 0.0251$

Figura 4.2. Efecto de la presencia de gases inertes de la composición.

La **Figura 4.3** muestra tres comportamientos de las reacciones más comunes en una combustión a partir de sus elementos base. Además, se observan tres comportamientos los cuales se pueden apreciar de acuerdo al rango en que se encuentran. De acuerdo con el criterio número 3 de la constante de equilibrio, las primeras cuatro reacciones (**Figura 4.3a** y **b**) se cumplen a cualquier temperatura, pero las primeras dos (**Figura 4.3a**) se cumplen con mayor facilidad que las restantes. Por otro lado, la quinta reacción (**Figura 4.3c**) debe alcanzar temperaturas mayores a los 2000 K para que ésta se cumpla.

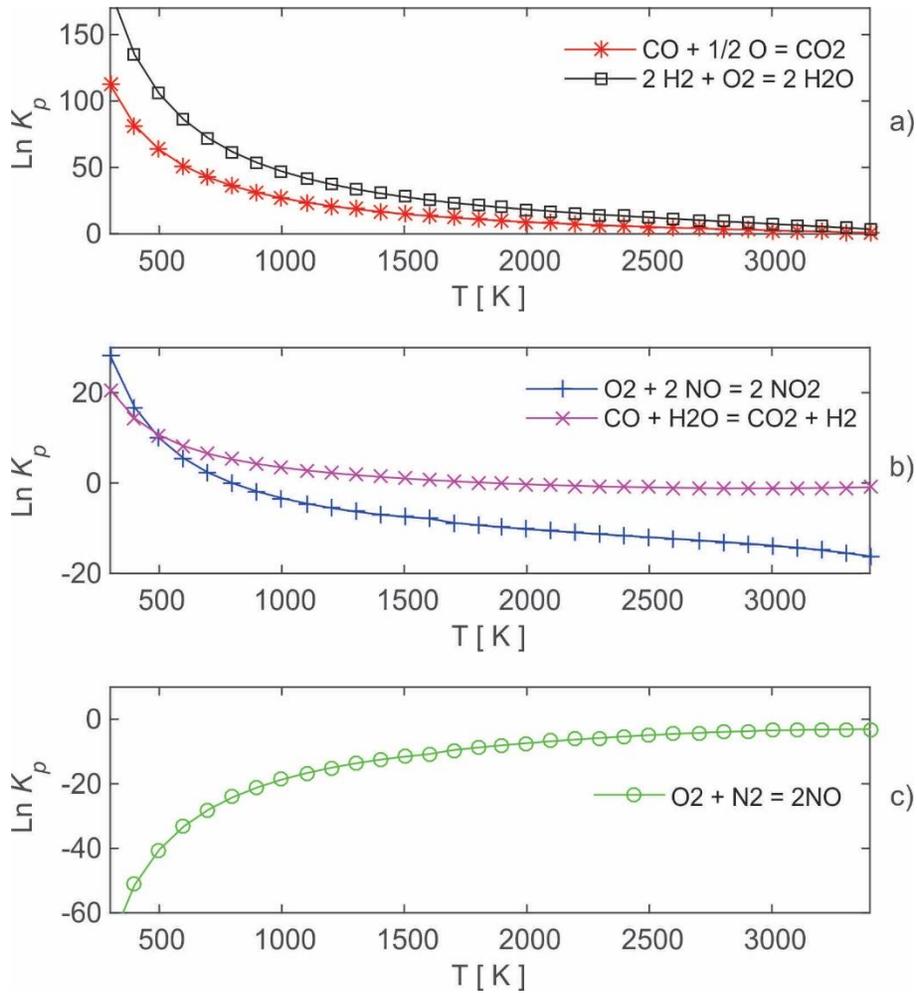
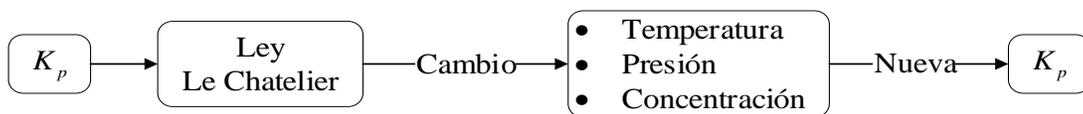


Figura 4.3. Comportamiento de K_p para diferentes reacciones en escala logarítmica en función de la temperatura.

4.10. Inconvenientes con la constante de equilibrio

El concepto de la constante de equilibrio ayuda a obtener las magnitudes de las concentraciones al final de una reacción química, sin embargo, el cambio de sus propiedades como: la temperatura, presión, volumen y concentraciones, pasan a ser una limitante de dicha herramienta. En otras palabras, si alguna de las propiedades anteriores cambia, dará un nuevo estado de equilibrio, tal como se muestra en la **Figura 4.4**.



*Figura 4.4. Inconveniente de la constante de equilibrio.
Fuente: Elaboración propia a partir del criterio de Le Chatelier.*

La constante de equilibrio se mantiene constante, aunque varíen la concentración y la presión siempre y cuando se mantenga la misma temperatura en todo momento. A continuación, se presenta una lista para comprender mejor la ley de Le Chatelier.

- Al aumentar la presión, manteniendo la temperatura constante, el sistema tiende en dirección hacia donde exista menor número de moles gaseosos, contrarrestando el efecto de la variación de volumen.
- Con un valor igual a cero en la diferencia del número de moles estequiométricos, el efecto de la presión no produce cambios en la constante de equilibrio, como se observa en la **Ec. 4.45**.
- El cambio de las concentraciones de las especies producto y reactantes, manteniendo la presión y la temperatura constantes, no tendrá ningún efecto en la constante de equilibrio, ya que las reacciones están ligadas a la estequiometría. Es decir, la disminución de los reactivos producirá el mismo efecto en los productos, manteniendo así el equilibrio de la reacción.

5. Metodología

En esta sección se describen los pasos a seguir para hallar la composición de los gases producto de la combustión. En la primera sección se describe la secuencia de cálculo que se debe seguir, mientras que en la segunda sección se describe el proceso iterativo para resolver el sistema no lineal de ecuaciones resultante.

5.1 Secuencia de cálculo

La secuencia general de cálculo se describe a continuación:

- 1) Se calcula el calor específico para cada compuesto presente en la reacción, con las ecuaciones de la **Tabla 4.1** y las constantes de la **Tabla 4.2**.
- 2) Conociendo el calor específico de cada compuesto se puede calcular su entalpía con las expresiones reportadas en la **Tabla 4.3**.
- 3) Se calcula la entropía para cada sustancia a partir de la **Ec. 4.24**.
- 4) Se calcula la energía libre de Gibbs. Para calcular la energía libre de Gibbs con la **Ec. 4.35** se requiere conocer la entalpía y entropía, antes calculadas. También se requiere la entalpía y entropía de referencia que se pueden localizar en la **Tabla 4.4** para cada sustancia.
- 5) Se proponen reacciones que contengan a los elementos presentes en la reacción de combustión. Estas propuestas tienen la forma de la **Ec. 4.32**. Para este trabajo las reacciones propuestas son las siguientes:



- 6) Se calculan las constantes teóricas de equilibrio a partir de la **Ec. 4.43**. Así para las reacciones dadas por las **Ecs. 5.1 a 5.4** las constantes de equilibrio están dadas por:

$$\ln K_{CO_2} = \frac{\Delta G_{CO_2} - \Delta G_{CO} - \frac{1}{2} \Delta G_{O_2}}{R_u T} \quad (5.5)$$

$$\ln K_{NO} = \frac{2 \cdot \Delta G_{NO} - \Delta G_{O_2} - \Delta G_{N_2}}{R_u T} \quad (5.6)$$

$$\ln K_{NO_2} = \frac{2 \cdot \Delta G_{NO_2} - \Delta G_{N_2} - 2 \cdot \Delta G_{O_2}}{R_u T} \quad (5.7)$$

$$\ln K_{H_2} = \frac{\Delta G_{CO_2} + \Delta G_{H_2} - \Delta G_{H_2O} - \Delta G_{CO}}{R_u T} \quad (5.8)$$

En la **Figura 5.1** se resume el proceso para calcular las constantes teóricas de equilibrio.

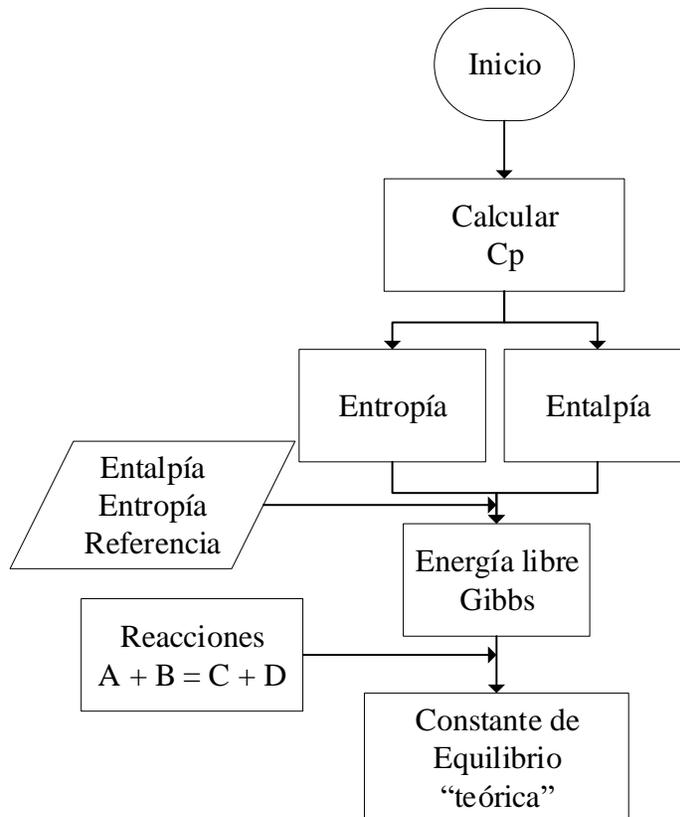
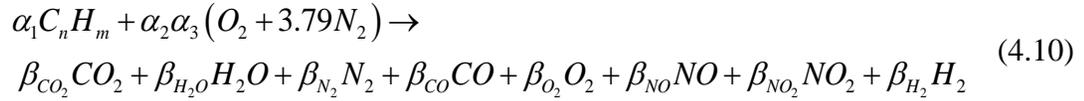


Figura 5.1. Diagrama de flujo para calcular la constante teórica de equilibrio.
Fuente: Elaboración propia para el desarrollo de solución del problema.

7) Por otro lado, se adicionan las reacciones presentes en la combustión, con dichas reacciones se obtienen las ecuaciones para calcular las constantes de equilibrio en función del número de moles de los productos de la combustión, siendo éste el valor que depende de los moles producto de la combustión, el número de moles es definido por la variable β . Dada la reacción que se encuentra en la **Ec. 4.10**, se tiene:



8) Resultando un balance de componentes como:

$$C: \quad n \cdot \alpha_1 = \beta_{CO_2} + \beta_{CO} \quad (5.9)$$

$$H: \quad m \cdot \alpha_1 = 2\beta_{H_2O} + 2\beta_{H_2} \quad (5.10)$$

$$O: \quad 2\alpha_2 \alpha_3 = 2\beta_{CO_2} + \beta_{H_2O} + \beta_{CO} + 2\beta_{O_2} + \beta_{NO} + 2\beta_{NO_2} \quad (5.11)$$

$$N: \quad 3.76(2 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) = 2\beta_{N_2} + \beta_{NO} + \beta_{NO_2} \quad (5.12)$$

9) Al tener un sistema con más incógnitas que ecuaciones, se proponen valores de las β y se calculan las constantes primas de equilibrio del tipo **Ec. 4.41** para las reacciones dadas por las **Ecs. 5.1 a 5.4**.

$$K'_{CO_2} = \frac{\beta_{CO_2}}{\beta_{CO} \cdot \beta_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{\Sigma\beta} \right)^{1/2} \quad (5.13)$$

$$K'_{NO} = \frac{\beta_{NO}^2}{\beta_{O_2} \cdot \beta_{N_2}} \quad (5.14)$$

$$K'_{NO_2} = \frac{\beta_{NO_2}^2}{\beta_{N_2} \cdot \beta_{O_2}^2} \left(\frac{P}{\Sigma\beta} \right)^{-1} \quad (5.15)$$

$$K'_{H_2} = \frac{\beta_{CO_2} \cdot \beta_{H_2}}{\beta_{H_2O} \cdot \beta_{CO}} \quad (5.16)$$

10) Se debe cumplir que la constante teórica de equilibrio sea igual a la constante prima de equilibrio para cada componente, es decir:

$$K'_i = K_i \quad (5.17)$$

11) Si la igualdad se cumple, el valor propuesto de β es reportado y el proceso se da por terminado

12) Si la igualdad no se cumple, se proponen nuevos valores para las β

En la **Figura 5.2** se resume el proceso para calcular las constantes primas de equilibrio.

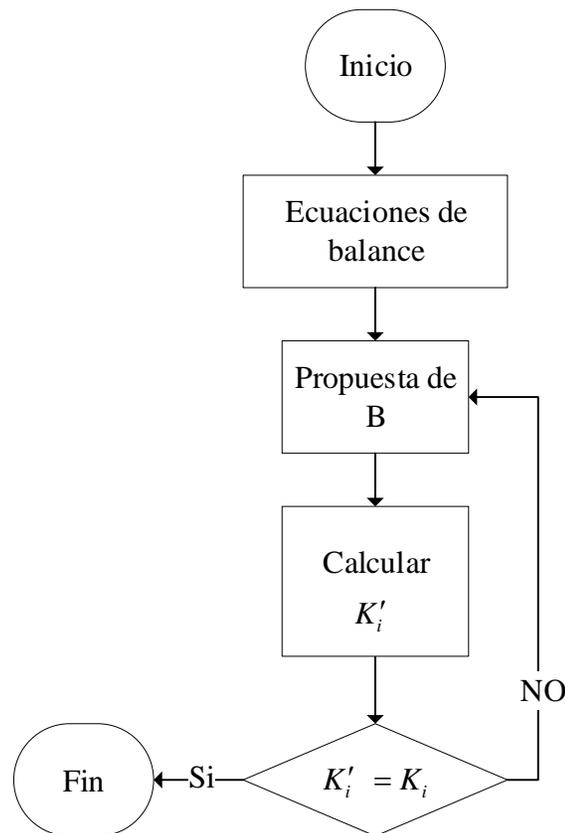


Figura 5.2. Diagrama de flujo para calcular la constante prima de equilibrio.
Fuente: Elaboración propia para el desarrollo de solución del problema.

5.2 Proceso para implementar en Python

En esta sección se presenta los pasos a seguir para implementar la metodología en algún lenguaje de programación, en este trabajo se utiliza Python 3.6.3.

- 1) Proponer β_{CO_2} , este valor es aproximado al número de átomos de carbón contenidos en un mol de combustible que se desee emplear, se toma con un valor del 50 % del mismo para asegurar la convergencia del método
- 2) Calcular β_{CO} con **Ec. 5.9**
- 3) Calcular β_{O_2} con **Ec. 5.13**
- 4) Proponer β_{H_2O} , este valor se considera alrededor de 25% al valor total de los átomos de hidrogeno para asegurar la convergencia del método
- 5) Calcular β_{H_2} con la **Ec. 5.15**
- 6) Verificar que se cumpla la **Ec. 5.10**, para esto se define una tolerancia, cuando el error es menor que la tolerancia se considera que la igualdad se cumple. Si se cumple, se tiene el valor correcto de β_{H_2} para la β_{H_2O} propuesta. Si no se cumple, se debe proponer un nuevo valor para β_{H_2O} , a partir de

$$\beta_{H_2O_{i+1}} = \beta_{H_2O_i} + \gamma_1 \cdot error_1 \quad (5.18)$$

donde el error está dado por:

$$error_1 = \left| n\alpha_1 - 2\beta_{H_2O} - 2\beta_{H_2} \right| \quad (5.19)$$

mientras que γ_1 es un factor para acelerar la convergencia del método, con un valor menor a 1, de tal manera que el incremento de β_{H_2O} dependerá de la magnitud del error.

- 7) Proponer β_{N_2} , este valor se considera alrededor de 50% de α_2 para asegurar la convergencia del método.
- 8) Calcular β_{NO} con **Ec. 5.14**.
- 9) Calcular β_{NO_2} con **Ec. 5.15**.

- 10) Verificar que cumpla la **Ec.5.12** para esto se define una tolerancia, cuando el error es menor que la tolerancia se considera que la igualdad se cumple. Si se cumple, se tiene el valor correcto de β_{NO} y β_{NO_2} para la β_{N_2} propuesta. Si no se cumple, se debe proponer un nuevo valor para β_{N_2} , a partir de

$$\beta_{N_2 i+1} = \beta_{N_2 i} + \gamma_2 \cdot error_2 \quad (5.20)$$

donde el error está dado por

$$error_2 = \left| 3.76\alpha_2\alpha_3 - 2\beta_{N_2} - \beta_{NO} - \beta_{NO_2} \right| \quad (5.21)$$

mientras que γ_2 es un factor para acelerar la convergencia del método, con un valor menor a 1, de tal manera que los incrementos de β_{N_2} dependerá de la magnitud del error.

- 11) Verificar que cumpla la **Ec. 5.11.** para esto se define una tolerancia, cuando el error es menor que la tolerancia se considera que la igualdad se cumple. Si se cumple, se tiene el valor correcto de β_{CO_2} propuesta. Si no se cumple, se debe proponer un nuevo valor para β_{CO_2} , a partir de

$$\beta_{CO_2 i+1} = \beta_{CO_2 i} + \gamma_3 \cdot error_3 \quad (5.22)$$

donde el error está dado por:

$$error_3 = \left| 2\alpha_2\alpha_3 - 2\beta_{CO_2} - \beta_{CO} - \beta_{H_2O} - 2\beta_{O_2} - \beta_{NO} - 2\beta_{NO_2} \right| \quad (5.23)$$

mientras que γ_3 es un factor para acelerar la convergencia del método, con un valor menor a 1, de tal manera que los incrementos de β_{CO_2} dependerá de la magnitud del error.

- 12) Al no cumplir las consideraciones, se propone un valor nuevo de β_{CO_2} .y el proceso regresa al paso 2, repitiendo el proceso.

En la **Figura 5.3** se resume el proceso para calcular las constantes primas de equilibrio y en el **Apéndice** se encuentra el código realizado para Python.

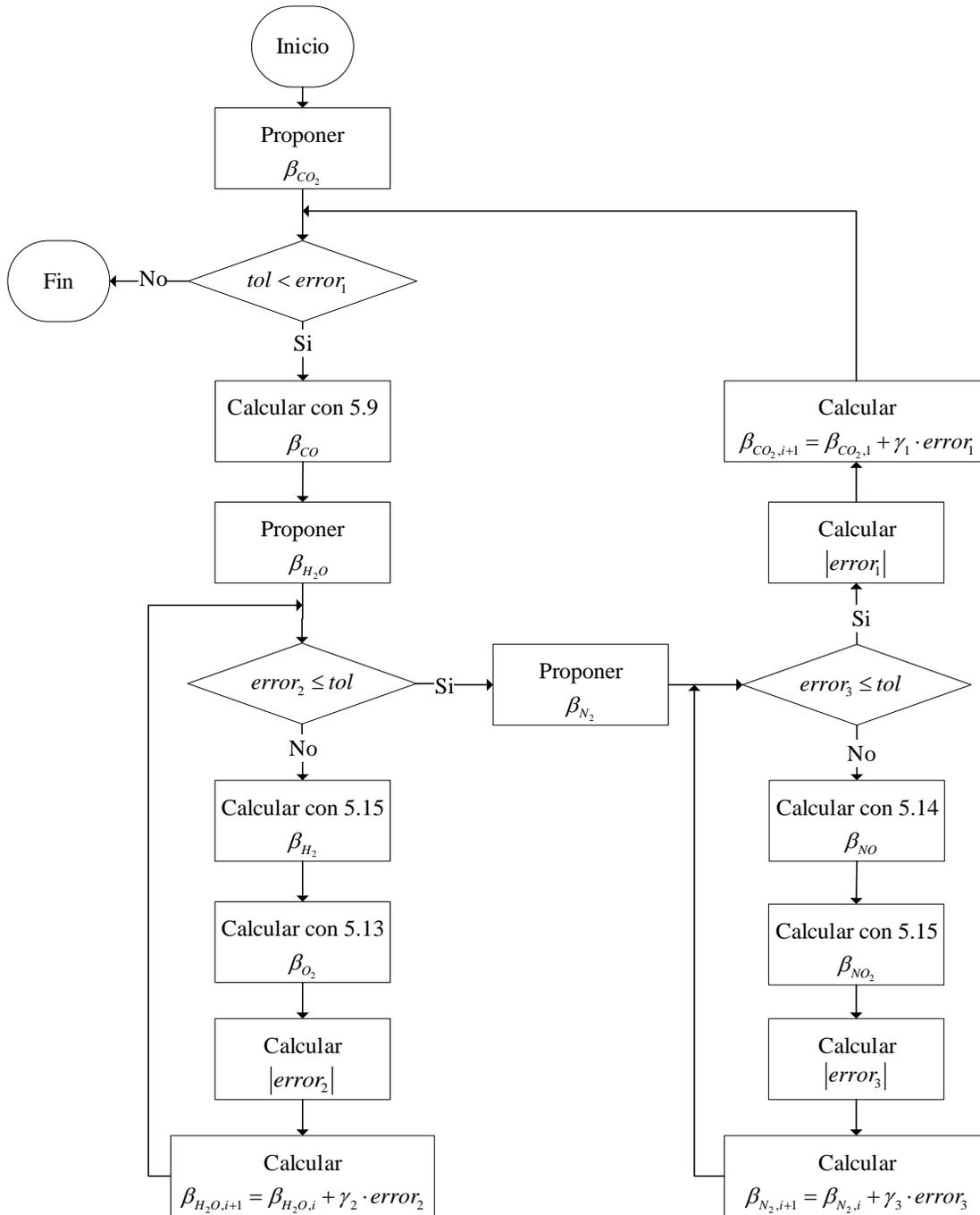


Figura 5.3. Diagrama de flujo de proceso en Python.

Fuente: Elaboración propia para el desarrollo de solución del problema.

6. Validación y casos de estudio

En esta sección se valida el código comparándolo con datos publicados en la literatura, con diferentes tipos de combustibles, los cuales corresponden a $C_{10.35}H_{20.83}$ y propano, con el fin de comparar los resultados obtenidos mediante la metodología que se desarrolla en el capítulo 5 de este documento, con el fin de comprobar si el método propuesto funciona acorde a lo experimental.

6.1 Validación

Chen et al. (2017) [54] hacen reaccionar keroseno de aviación, mejor conocido como RP-3, el cual tiene una composición molecular de $C_{10.35}H_{20.83}$. Los autores reproducen las condiciones de vuelo crucero correspondientes a 20 bar y 1503.38 K, reportando así la concentración de inquemados y de componentes NOx. En la **Tabla 6.1** se incluyen las especificaciones de operación, como la temperatura de operación, flujo de aire, y relación de combustible para el estado de la turbina.

Tabla 6.1. Condiciones de operación vuelo crucero.

Temperatura [K]	1507.15
Composición del combustible	$C_{10.35}H_{20.83}$
Masa molecular [g/mol]	145.31
Flujo de aire [kg]	1.6
Relación aire combustible	0.027
Presión [bar]	20

Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de Chen et al.(2017) [54].

Con ayuda de los datos proporcionados en la **Tabla 6.1**, se procede a calcular la cantidad de los coeficientes estequiométricos presentes en la combustión mediante el uso de la metodología propuesta. Los valores que se requieren para obtener las concentraciones se encuentran en la **Tabla 6.2**, mientras que los resultados obtenidos se reportan en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.2. Condiciones de operación reportadas por Chen et al. (2017).

Átomos de carbono	10.35
Átomos de Hidrogeno	20.83
Exceso de aire %	36.5
Presión [bar]	20
Temperatura [K]	1503.38
Moles de combustible	1
Moles de aire	21.236

Fuente: Elaboración propia a partir de los datos obtenidos en Chen et al. (2017) [54]

Tabla 6.3. Coeficiente estequiometrico para cada componente.

Componente	Coeficiente estequiométrico
β_{H_2O}	10.413
β_{H_2}	6.041×10^4
β_{CO_2}	10.348
β_{CO}	15.586×10^{-4}
β_{O_2}	11.851×10^{-4}
β_{NO}	17.523×10^{-3}
β_{NO_2}	5.669
β_{N_2}	77.003
$\Sigma\beta$	103.456

Fuente: Elaboración propia a partir de resultados obtenidos con la metodología.

Chen et al. [55] reportan una concentración NO_x de 193 PPM con una relación de combustible aire de 0.027 y el combustible RP-3, con ello se puede obtener el valor de los moles suministrados en la cámara de combustión, el cual, al suministrar un mol de combustible se obtiene un coeficiente estequiométrico de 5.48. Comparado con el valor obtenido al sumar los coeficientes estequiométricos de NO y NO₂ contenidos en la **Tabla 6.3**, se puede obtener un valor del 0.059 % de diferencia porcentual respecto al valor reportado por Chen et al. [55], tal como se observa en la **Tabla 6.4**.

Tabla 6.4. Diferencia porcentual comparativa para NOx.

Chen	Metodología
5.48	5.687
Error porcentual	0.059

Fuente: Elaboración propia a partir de los resultados obtenidos con la metodología.

Ramírez (2019) [55] realiza un análisis energético de una caldera y con ello obtiene el punto óptimo de operación. El autor utiliza el combustible propano que está compuesto por 60% de C_3H_8 y 40% de C_4H_{10} , un exceso de aire al momento de la combustión del 36%, una relación de presión 1.5. En la **Tabla 6.5** se incluyen las especificaciones de operación, como la temperatura de operación, flujo de aire, y relación de combustible para el estado de la caldera, y mediante un analizador de gases “BACHARACH PCA3” colocado en la parte superior de la chimenea de la caldera se obtienen los datos de la **Tabla 6.6**.

Tabla 6.5. Condiciones de operación reportadas por Ramírez.

Átomos de carbono	3.4
Átomos de Hidrogeno	8.8
Exceso de aire %	35
Presión [bar]	1.5
Temperatura [K]	1500
Moles de combustible	1
Moles de aire	7.6

Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de Ramírez [56].

Tabla 6.6. Porcentaje de los gases de combustión.

Compuesto	Composición %
O_2	2.597
CO_2	10.326
H_2O	13.361
NO_2	0.0002
N_2	73.714
Total	100

Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de Ramírez, 2019 [56]

Haciendo uso de la metodología y las condiciones a las que opera la caldera en pleno trabajo, los coeficientes se encuentran en la **Tabla 6.7**.

Tabla 6.7. Coeficiente estequiometrico por cada componente.

Compuesto	Composición %
H_2O	14.917
H_2	1.530
CO_2	10.052
CO	2.658
O_2	4.4856×10^{-9}
NO	3.113×10^{-5}
NO_2	5.894×10^{-6}
N_2	70.842
Total	100

Fuente: Elaboración propia a partir de los resultados obtenidos con la metodología.

Comparando los resultados que obtiene Ramírez [56] y los que se obtienen al hacer uso de la metodología, se obtiene la **Tabla 6.7**, la cual muestra el error porcentual de los componentes que se obtienen mediante la metodología propuesta respecto a los valores experimentales

presentes en el analizador de gases que reporta Ramírez [56]. Además, se observa que tiene una buena predicción de los componentes CO_2 y N_2 teniendo un error porcentual de 2.65% y 3.89% respectivamente, mientras que, el componente H_2O tiene un error del 11.64%, este valor depende de diversos factores, como lo son: condensación en el transcurso de la chimenea, inquemados que se forman y que no son contabilizados en este trabajo, y residuos que se quedan impregnados en la chimenea.

Tabla 6.8. Comparativa de resultados.

Compuesto	Diferencia %
CO_2	2.651
H_2O	11.640
N_2	3.895

Fuente: Elaboración propia a partir de datos experimentales y metodología propuesta.

Respecto a los valores de NO_2 , en ambos casos se obtienen valores que tienden a cero. Los datos obtenidos mediante la metodología, son a partir de calcular a la temperatura de llama adiabática y proponer una similitud a la temperatura que se efectúa la combustión dentro de la cámara de combustión, siendo ésta una incógnita en la elaboración del trabajo.

6.2 Casos de estudio

A continuación, se presenta la composición de los gases producto de la combustión llevada a cabo bajo diferentes condiciones. Los gases que se analizan son CO , NO , NO_2 , y O_2 , que se encuentran en la combustión. Para cada componente se presenta su coeficiente estequiométrico al quemar un mol de combustible CH_4 variando la presión, conservando un valor fijo de exceso de aire, y a su vez, se varía el exceso de aire, manteniendo la presión fija para un intervalo de temperatura definido de 1500 K a 2100 K. Los valores de la presión se toman para: 1 bar, 2 bar, 5 bar y 10 bar, mientras que el valor del exceso de aire va de: 10% a 20%. Posteriormente se toma un exceso de aire de 10 % a una presión de 1 bar, variando el

tipo de combustible, como lo son: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , y C_5H_{12} . Además, se describe el comportamiento del índice de emisión de los componentes NO, NO_2 y CO para una presión de 1 bar y un exceso de aire de 10%. Se considera este exceso de aire por que la máxima eficiencia térmica y de combustión se da aproximadamente con este porcentaje [56].

La **Figura 6.1** presenta el comportamiento de la concentración del NO. Además, se observa un comportamiento ascendente, lo cual indica que a medida que aumenta la temperatura, favorece la formación de NO, sin embargo, se observa un comportamiento descendente para el intervalo de 1800 K a 1900 K lo cual nos indica que dicho componente recibe la aparición de nuevos componentes que se forman en dicho intervalo de temperatura, posteriormente a temperaturas mayores a 1900 K retoma el comportamiento ascendente, no obstante a medida que aumenta la presión la formación de NO disminuye.

La **Figura 6.2** representa la formación de NO. Se observa un comportamiento ascendente a medida que aumenta la temperatura, asimismo, el aumento del exceso de aire beneficia la cantidad de NO formado. A pesar del aumento del exceso de aire, la formación de NO mantiene el comportamiento de la **Figura 6.1**, es decir en el intervalo de temperatura de 1800 K a 1900 K hay descenso.

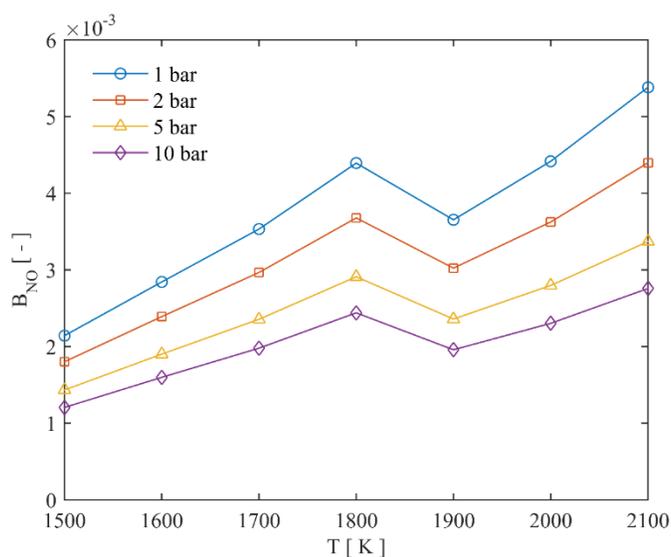


Figura 6.1. Concentración de NO variando temperatura y presión.

La **Figura 6.3** presenta el comportamiento de la concentración del CO. Se observa un comportamiento ascendente de forma exponencial a temperaturas mayores a 1800 K, resultando concentraciones significativas, a diferencia de las concentraciones que se obtiene a temperaturas menores a 1800 K. Por otro lado, la formación de CO se ve afectada por el aumento de presión, lo cual es mayormente apreciable a temperaturas mayores a 1800 K.

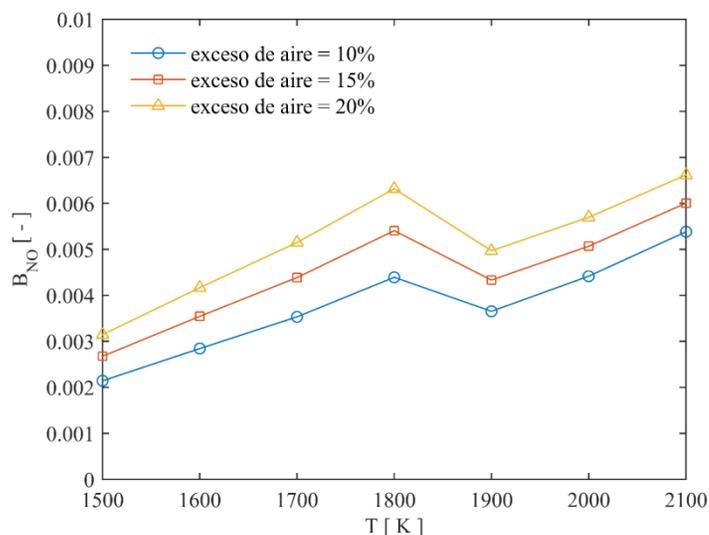


Figura 6.2. Concentración de NO variando temperatura y exceso de aire.

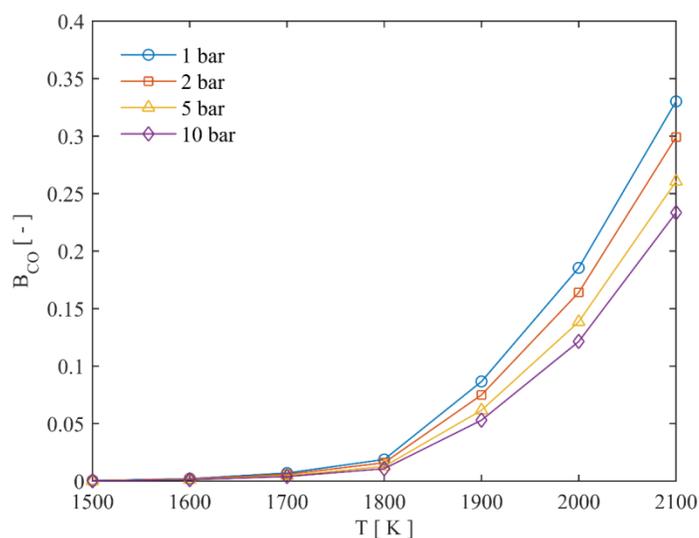


Figura 6.3. Concentración de CO variando temperatura y presión.

La **Figura 6.4** muestra la formación de CO. Se observa que la disminución porcentual de aire no es significativa, además, a temperaturas inferiores a 1800 K la presencia de CO comienza a disminuir significativamente.

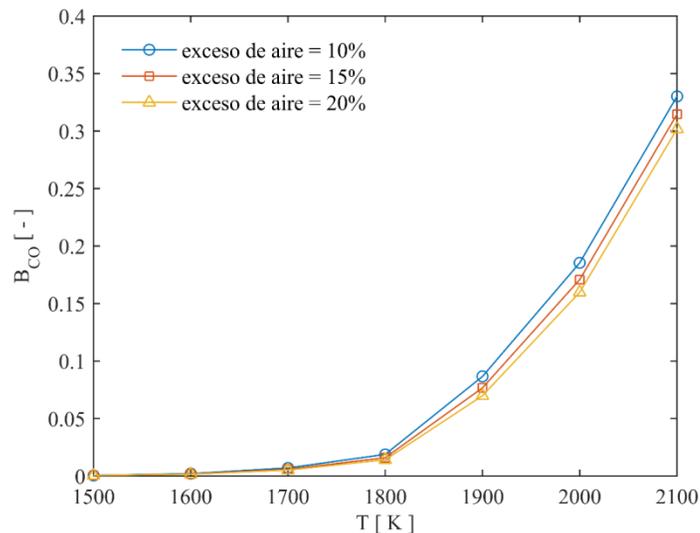


Figura 6.4. Concentración de CO variando temperatura y exceso de aire.

La **Figura 6.5** exhibe el comportamiento de la concentración del NO₂. Se puede observar que la composición de NO₂ se mantiene constante a temperaturas inferiores a 1800 K, sin embargo, al superar dicha temperatura se puede observar que la producción de NO₂ aumenta, de igual manera, la producción de NO₂ se ve afectada al aumentar la presión.

La **Figura 6.6** representa la formación de NO₂. Se observa que la producción de NO₂ mantiene un comportamiento semi constante a temperaturas inferiores a 1800K, mientras que al superar dicha temperatura la producción de NO₂ aumenta significativamente. Además, la producción de NO₂ se ve favorecida al aumentar el exceso de aire.

La **Figura 6.7** muestra la concentración de O₂. También, se observa una concentración semi constante, hasta llegar a la temperatura de 1800 K, donde al llegar al intervalo de 1800 K a 1900 K tienen una tendencia de disminución, sin embargo, al superar dicho intervalo, la tendencia de producción de O₂ pasa a ser positiva. Se observa que la presión es una variable que se debe contemplar, ya que, a medida que aumenta la presión la generación de O₂ tiende

a disminuir, sin embargo, la diferencia de la concentración de O_2 que se obtiene para una presión entre 1 bar y 2 bar es mucho mayor que la diferencia de concentración que se obtiene entre 5 bar y 10 bar.

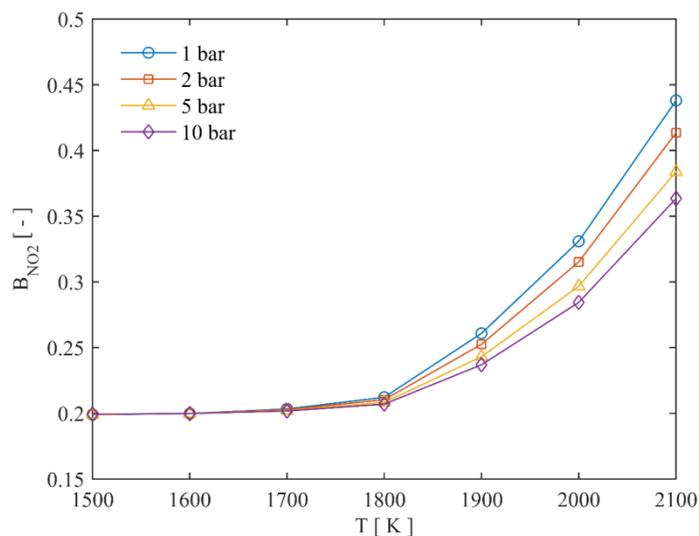


Figura 6.5. Concentración de NO_2 variando temperatura y presión.

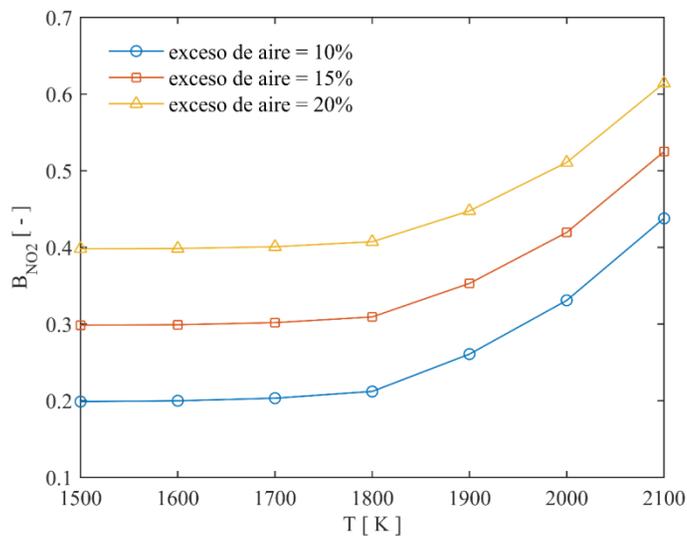


Figura 6.6. Concentración de NO_2 variando temperatura y exceso de aire.

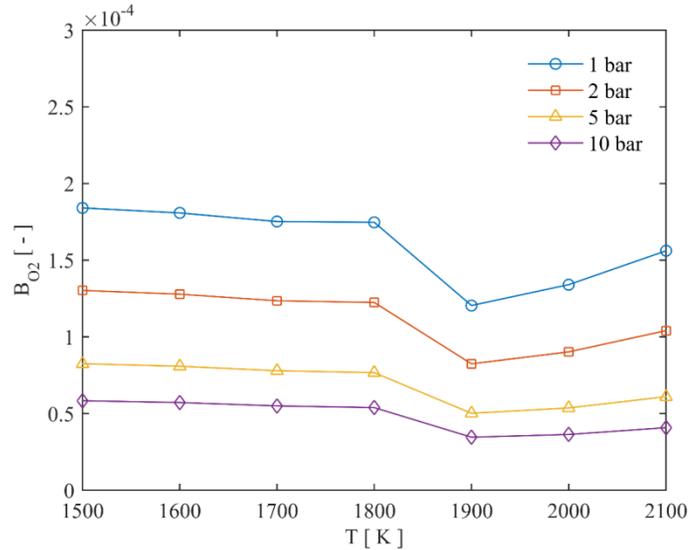


Figura 6.7. Concentración de O₂ variando temperatura y presión.

En la **Figura 6.8** se observa la concentración de O₂. La cual, a medida que aumenta el exceso de aire, la concentración de O₂ aumenta considerablemente. Además, a medida que aumenta el exceso de aire a temperaturas inferiores a 1800 K, en un intervalo de diferencia mayor en comparación a un intervalo de diferencia a temperaturas mayores a 1900 K, ya que el intervalo de 1800 K y 1900 K sucede una disminución considerable de la producción del componente O₂. Se tiene un comportamiento de generación positiva en temperaturas mayores a 1900 K.

La **Figura 6.9** exhibe el comportamiento de la concentración del CO₂. Se puede observar que la composición de CO₂ se mantiene constante a temperaturas inferiores a 1800 K, sin embargo, al superar dicha temperatura se puede observar que la producción de CO₂ disminuye, de igual manera, la producción de CO₂ se ve afectada al disminuir la presión.

La **Figura 6.10** representa la formación de CO₂. Se observa que la producción de CO₂ mantiene un comportamiento constante a temperaturas inferiores a 1800K, mientras que al superar dicha temperatura la producción de CO₂ disminuye significativamente. Además, la producción de CO₂ se ve favorecida al aumentar el exceso de aire.

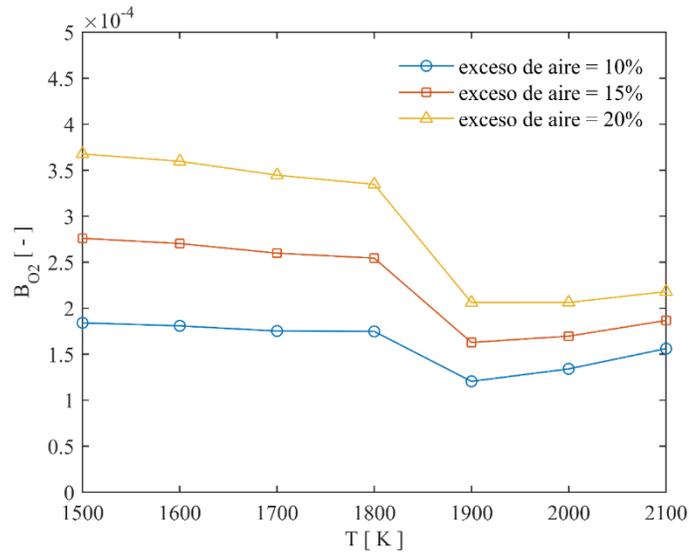


Figura 6.8. Concentración de O₂ variando temperatura y exceso de aire.

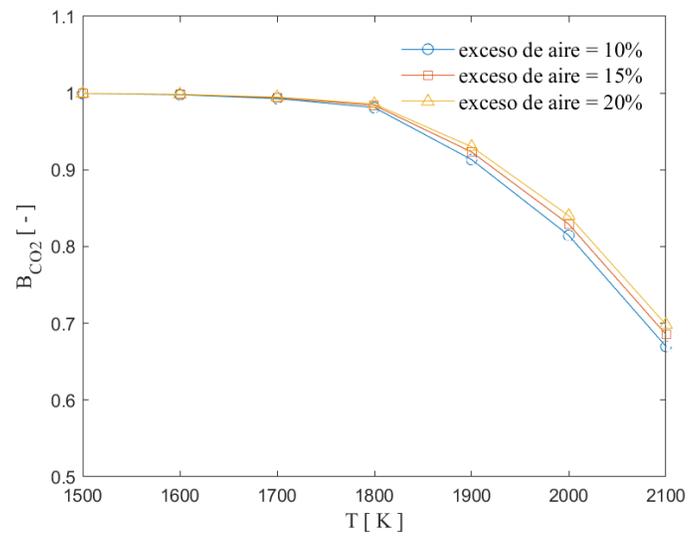


Figura 6.9. Concentración de CO₂ variando temperatura y exceso de aire.

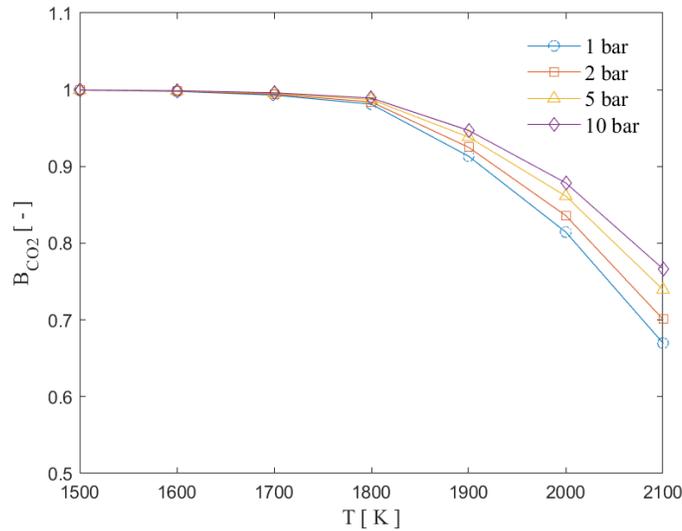


Figura 6.10. Concentración de CO₂ variando la temperatura y presión.

La **Figura 6.11** muestra el comportamiento de la concentración de NO. También se observa que, a medida aumenta la molécula de combustible, así mismo, la producción de NO se incrementa. Se observa que independientemente del combustible, el comportamiento reciente la producción de los componentes que se forman en el intervalo de temperatura de 1800 K a 1900 K.

La **Figura 6.12** muestra el comportamiento que tiene la formación de CO. Además, se observa un crecimiento acelerado a partir de la temperatura de 1800 K independientemente de que composición de combustible se tenga. Además, a medida que aumenta la cantidad de carbono en el combustible, la composición de CO tenderá al crecimiento.

La **Figura 6.13** muestra el comportamiento de O₂. A medida que aumenta la proporción de carbono en el combustible, se produce mayor cantidad de O₂ como productos, todos los combustibles llevan el mismo comportamiento, resintiendo los componentes que se forman en el intervalo de 1800K a 1900K. Entre más hidrogenado sea el combustible menos concentración de oxígeno en el gas producto de combustión.

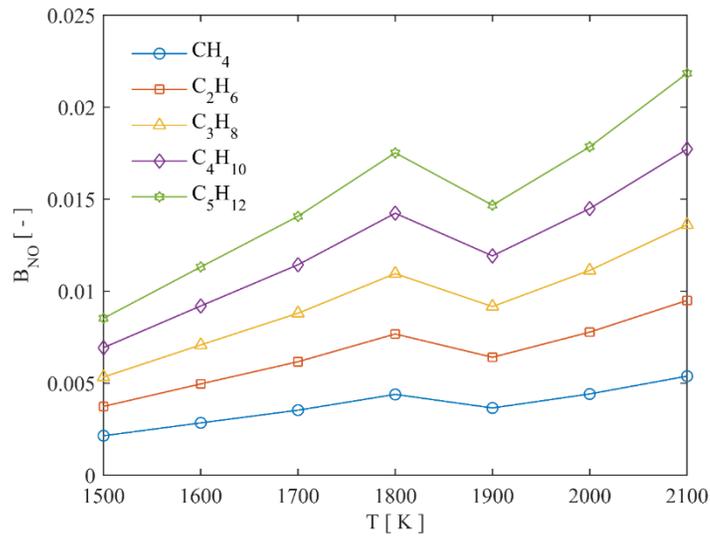


Figura 6.11. Concentración de NO variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.

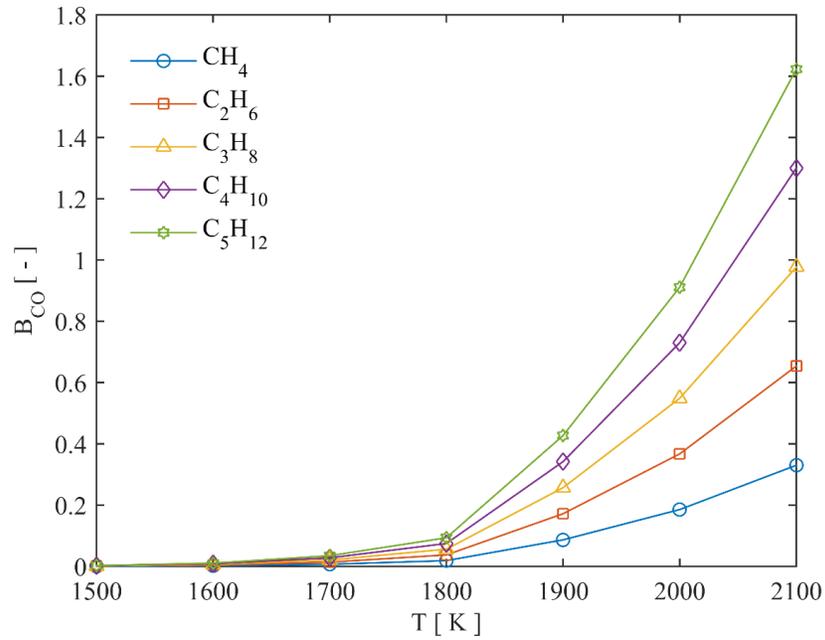


Figura 6.12. Concentración de CO variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.

La **Figura 6.14** muestra el comportamiento de NO_2 . Se observa un comportamiento constante en las concentraciones de NO_2 en el intervalo de 1500K a 1800K, sin embargo, para el intervalo de temperatura de 1800K a 2100K las concentraciones de NO_2 se ven favorecidas con forme la composición del combustible disminuye la proporción de hidrógeno a carbono.

La **Figura 6.15** muestra el comportamiento del CO_2 . A medida que aumenta la proporción de carbono en el combustible, se produce mayor cantidad del CO_2 como productos, todos los combustibles llevan el mismo comportamiento. Sin embargo, al superar la temperatura de 1800 K el comportamiento del CO_2 tiende a disminuir.

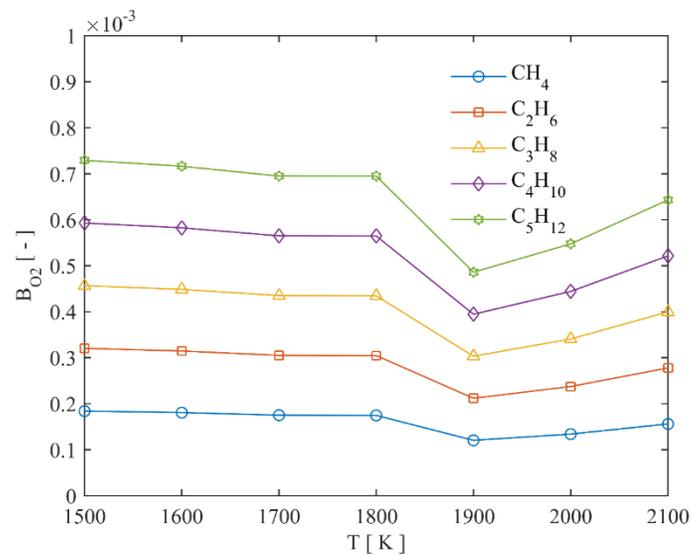


Figura 6.13. Concentración de O_2 variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.

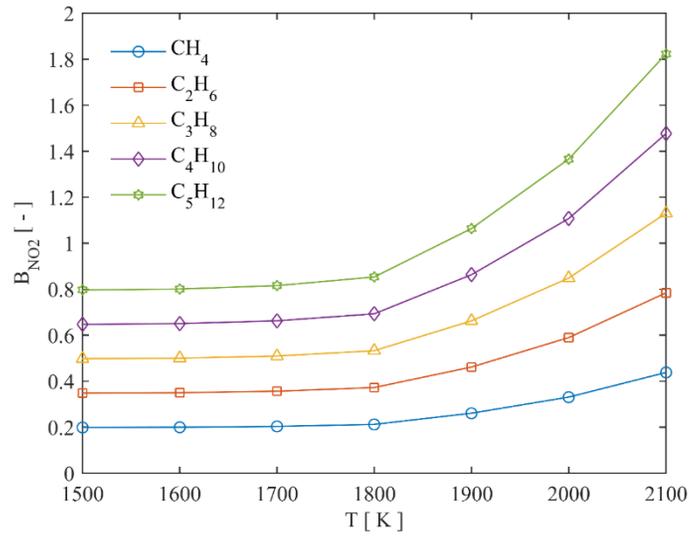


Figura 6.14. Concentración de NO₂ variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.

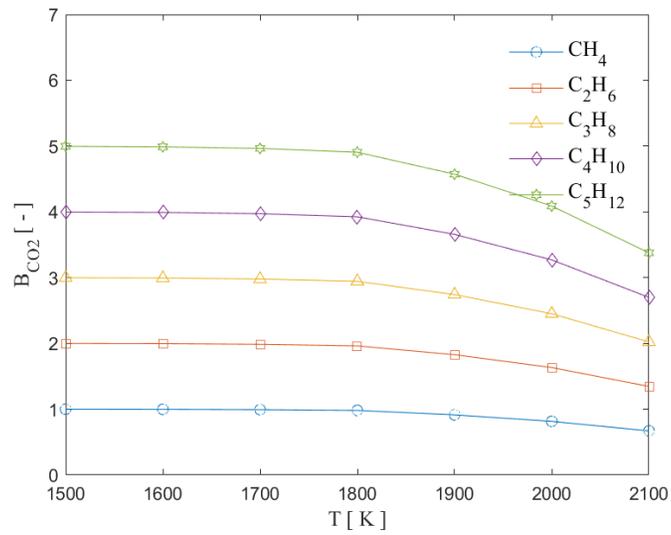


Figura 6.15. Concentración de CO₂ variando temperatura para diferentes composiciones de combustible.

6.3.1 Índice de Emisiones

El índice de emisión (EI) es un indicador para evaluar el impacto ambiental que tienen los efectos de gases producto de la combustión, es aplicable para una determinada especie contaminante i . Se puede definir como el cociente entre la masa de dicho contaminante y la masa total del combustible quemado durante la combustión, y éste puede ser calculado mediante:

$$EI_i = \left(\frac{x_i}{x_{CO} + x_{CO_2}} \right) \cdot \left(\frac{n \cdot PM_i}{PM_f} \right) \quad (6.1)$$

donde x_i representa la fracción molar del componente contaminante i , n el número de átomos de carbono presentes en un mol de combustible PM_i y PM_f representan el peso molecular de la especie i a analizar y del combustible, respectivamente. Además, la expresión matemática asume que todo el carbono contenido en el combustible es consumido, formando así los componentes CO_2 y CO .

A continuación, se determina el índice de emisión para diferentes casos, todos ellos en un intervalo de temperatura de 1500K a 2100K, con una presión de 1 bar y 10% de exceso de aire, variando la composición del combustible.

La **Figura 6.16** muestra el comportamiento del EI_{NO} . Se observa que a medida que la composición del combustible crece en carbono, el valor del EI_{NO} decrece, así mismo, la diferencia que se obtiene entre el combustible CH_4 y C_2H_6 es mucho mayor que C_4H_{10} y C_5H_{12} . Además, se tiene que el valor de la pendiente de EI_{NO} mantiene un comportamiento positivo a excepción del intervalo de temperatura de 1800 K a 1900 K, resintiendo la formación de nuevos componentes en dicho intervalo.

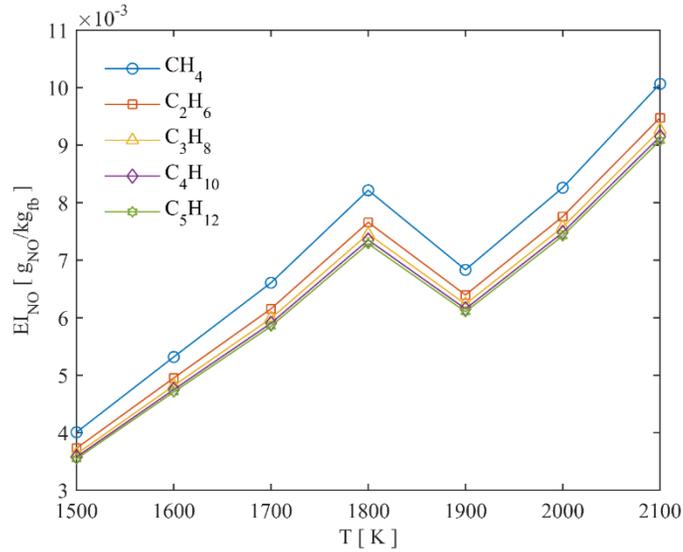


Figura 6.16. Índice de emisión del NO a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.

En la **Figura 6.17** se observa el comportamiento del EI_{CO} , como se puede ver, crece aceleradamente a temperaturas superiores a 1800K, así mismo, el valor del EI_{CO} se ve afectado por la composición del combustible, a medida que aumenta la cantidad de carbono en la composición del combustible, se obtendrá un valor mayor del EI_{CO} .

La **Figura 6.18** muestra el comportamiento del EI_{NO_2} , ascendente conforme aumenta la temperatura, sin embargo, a temperaturas inferiores a 1800K la producción de EI_{NO_2} no es tan acelerada. Además, al aumentar la cantidad de carbono e hidrógeno en la composición del combustible, el valor del EI_{NO_2} disminuye.

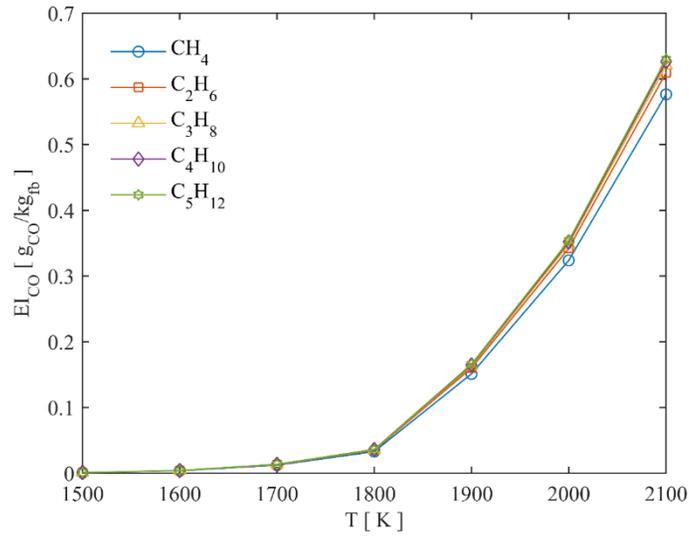


Figura 6.17. Índice de emisión del CO a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.

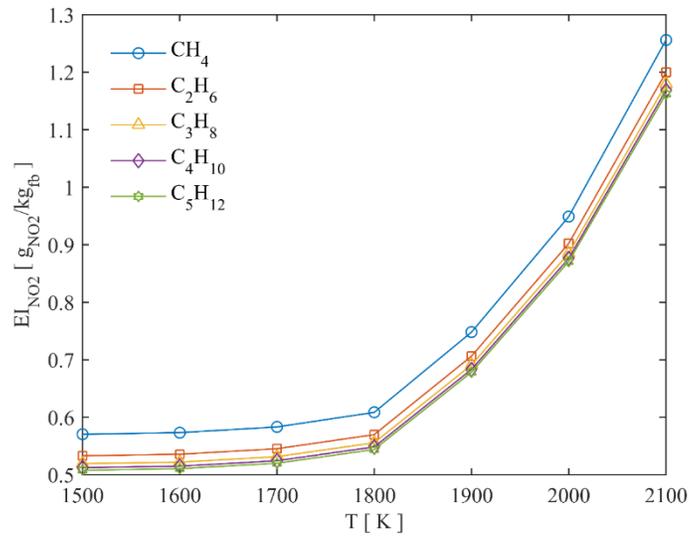


Figura 6.18. Índice de emisión del NO₂ a diferentes temperaturas y composiciones de combustible.

7. Recomendaciones y trabajo futuro

En los últimos años el sector industrial se ha mantenido en crecimiento, consumiendo por lo tanto una mayor cantidad de energía. Sin embargo, los sistemas energéticos producen contaminantes perjudiciales a la salud y al medio, tales como los gases producto de la combustión. Entre estos gases los más nocivos para el hombre son el CO y los NOx.

Sólo al realizar un análisis de componentes a los gases de combustión se pueden tomar medidas para mitigar o disminuir tales emisiones. Sin embargo, estos análisis se realizan una vez que está instalado y en operación el equipo o el proceso. Por tal razón incluso al conocer la composición de los gases de combustión y tener presente la producción de gases nocivos puede ser difícil tomar medidas para evitar la producción de éstos. Algunas de las razones es que no se puede cambiar el equipo debido a su costo, no se pueden cambiar las condiciones de operación (presión, temperatura, exceso de aire) de las cámaras de combustión, o bien, aunque sea posible cambiar el equipo y/o las condiciones de operación los operadores no saben cómo evitar la producción de los gases nocivos.

Conocer la composición de los gases de la combustión para diferentes equipos y condiciones de operación en la etapa de diseño del proceso puede ayudar a la toma de decisiones para evitar la producción de CO y NOx. Por tal motivo se recomienda hacer uso del modelado y la simulación.

Con la metodología que se presenta en este trabajo, se pueden calcular las emisiones de los gases de combustión, así como su composición antes de implementar el proceso. La metodología desarrollada permite conocer la composición de los gases de combustión que se tiene bajo diferentes condiciones de operación, es decir, a diferentes temperaturas y presiones de combustión, así como con diferentes cantidades de exceso de aire. Con lo anterior se pueden evaluar diferentes alternativas que van desde cambiar la temperatura o la presión de operación, variar la cantidad de exceso de aire, hasta cambiar el combustible empleado.

Con base en los resultados obtenidos, las medidas que se pueden tomar para evitar la formación de CO y NOx en la combustión son las siguientes: realizar una combustión a temperaturas inferiores a los 1800 K ya que, al superar dicha temperatura la producción de CO crece exponencialmente y el O₂ que se encuentra durante la combustión beneficia a

componentes indeseados, o bien, aumentar la mayor presión posible ya que ésta disminuirá la producción de CO y NO_x dentro de la cámara de combustión. De las gráficas de índice de emisión, se puede comprobar que el hidrocarburo más contaminante en óxidos de nitrógeno es el CH₄ y que es ligeramente menos contaminante en CO.

Adicionalmente la implementación de mezclas de combustible con aceites vegetales llamados biocombustibles, pueden ser una opción para disminuir la producción de gases NO_x, ya que éstos no alcanzan temperaturas superiores a los 1000 K [48]. Sin embargo, esto no significa que deje de haber producción de gases nocivos, la producción de CO aumenta con el uso de biocombustibles[48], por lo cual, se debe de hacer un estudio profundo al respecto, aplicando la metodología a dichos biocombustibles evaluando su comportamiento al variar sus propiedades como lo son: presión, exceso de aire suministrado, así como su temperatura dentro de la cámara de combustión. Y de este modo encontrar el punto de operación con menor cantidad de emisiones al medio. Lo anterior podría realizarse en un trabajo futuro.

Por otra parte, aunque la metodología presentada obtiene valores cercanos a los reportados en la literatura de la composición de los gases de combustión aún es posible mejorarla. Esto se puede hacer considerando los inquemados como productos de la combustión y aumentar el rango temperatura de operación. Lo anterior podría realizarse en un trabajo futuro.

8. Conclusiones

Se propuso una metodología para calcular las concentraciones de los componentes que se encuentran en los gases de combustión, mediante un sistema de ecuaciones no lineales, utilizando las reacciones más representativas dentro de una cámara de combustión.

Los resultados obtenidos con la metodología fueron comparados con datos publicados en la literatura, obteniendo un valor de error máximo de 11% al calcular la formación del H_2O . Este error se debe al no considerar el porcentaje de condensación y no estimar los componentes llamados inquemados. Además, los cálculos se realizaron a partir de la temperatura de llama adiabática debido a que no se reporta en los trabajos la temperatura de combustión. Sin embargo, los valores de los componentes restantes mantienen similitudes con errores menores al 3.8%. Por tal motivo se puede decir que la aplicación de la metodología para calcular los componentes producto de la combustión es aceptable.

Al aplicar la metodología propuesta, se obtuvo la composición de los gases de combustión centrándose este documento en el CO, NO y NO_2 . Los resultados muestran que a medida que aumenta la temperatura estos componentes conservan una tendencia positiva, tal que, a temperaturas mayores a 1800 K la formación de CO crece exponencialmente. También al incrementar la cantidad de átomos de carbono contenidos en la composición de combustible se obtiene una mayor producción de CO. Por otro lado, al aumentar la presión y el exceso de aire suministrado disminuye la cantidad de CO en los gases de combustión.

Las concentraciones de NO y NO_2 , en los gases de combustión, aumentan a medida que se incrementa la cantidad de carbono en la composición del combustible, la temperatura y el exceso de aire. Estas concentraciones varían inversamente proporcionales a la presión. En el intervalo de temperatura entre 1800 K a 1900 K la curva de producción de NO y NO_2 tiene una pendiente negativa, debido a que en este intervalo se ve favorecida la producción de otras sustancias como CO.

Con base en los resultados obtenidos, se puede proponer que la combustión se efectúe a la mayor presión que sea permisible para el equipo, ya que esto disminuirá la formación de CO y NO_x dentro de la cámara de combustión, además, la llama debe operar a una temperatura menor a los 1800K, ya que al superar dicho límite el O_2 presente en la combustión da pie a

la formación de los componentes indeseados, catalogados como nocivos para la salud, como lo son: NO_x y CO.

Bibliografía

- [1] International Energy Association, “World energy balances: overview,” *World Energy Balanc. 2018*, vol. 12, no. c, p. 24, 2018.
- [2] Centro Nacional de Control de Energía, “Programa de Ampliación y Modernización de la Red Nacional de Transmisión y Redes Generales de Distribución del Mercado Electro Mayorista,” p. 165, 2015.
- [3] Rolls Royce, “Rolls Royce - The Jet Engine,” *The Jet Engine*. pp. 1–45, 1996.
- [4] M. P. Boyce, *Gas Turbine Engineering Handbook*, Second. 2002.
- [5] R. Pavri and G. Moore, “Gas turbine emissions and control,” *GER-4211, Gen. Electr.*, 2001.
- [6] T. Seljak, S. R. Oprešnik, M. Kunaver, and T. Katrašnik, “Effects of primary air temperature on emissions of a gas turbine fired by liquefied spruce wood,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 71, pp. 394–407, 2014.
- [7] N. K. Rizk and H. C. Mongia, “Semianalytical Correlations for NO_x, CO, and UHC Emissions,” *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 115, no. 3, p. 612, 2008.
- [8] C. T. Chong and S. Hochgreb, “Flame structure, spectroscopy and emissions quantification of rapeseed biodiesel under model gas turbine conditions,” *Appl. Energy*, vol. 185, pp. 1383–1392, 2017.
- [9] C. J. Mendez, R. N. Parthasarathy, and S. R. Gollahalli, “Performance and emission characteristics of butanol/Jet A blends in a gas turbine engine,” *Appl. Energy*, vol. 118, pp. 135–140, 2014.
- [10] J. L. H. P. Sallevelt, J. E. P. Gudde, A. K. Pozarlik, and G. Brem, “The impact of spray quality on the combustion of a viscous biofuel in a micro gas turbine,” *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 575–585, 2014.
- [11] L. Esclapez *et al.*, “Fuel effects on lean blow-out in a realistic gas turbine combustor,” *Combust. Flame*, vol. 181, pp. 82–99, 2017.
- [12] L. Li, L. Duan, S. Tong, and E. J. Anthony, “Combustion characteristics of lignite char in a fluidized bed under O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/H₂O atmospheres,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 186, no. December 2018, pp. 8–17, 2019.
- [13] H. Wei *et al.*, “Experimental investigations of the effects of pilot injection on combustion and gaseous emission characteristics of diesel/methanol dual fuel engine,” *Fuel*, vol. 188, pp. 427–441, 2017.
- [14] S. Zhu, J. Zhu, Q. Lyu, F. Pan, Y. Zhang, and W. Liu, “NO emissions under pulverized char combustion in O₂/CO₂/H₂O preheated by a circulating fluidized bed,” *Fuel*, vol. 252, no. December 2018, pp. 512–521, 2019.
- [15] B. Shi, J. Hu, H. Peng, and S. Ishizuka, “Effects of internal flue gas recirculation rate

- on the NO_x emission in a methane/air premixed flame,” *Combust. Flame*, vol. 188, no. x, pp. 199–211, 2018.
- [16] M. Asselin, *Aircraft Propulsion*. 2012.
- [17] A. G. Kudrev, “Calculation of equilibrium constants by matrix method for complexes of gold(III),” *Talanta*, vol. 75, no. 2, pp. 380–384, 2008.
- [18] K. B. Wlasichuk *et al.*, “Determination of equilibrium constant of amino carbamate adduct formation in sisomicin by a high pH based high performance liquid chromatography,” *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 111, pp. 126–130, 2015.
- [19] D. Rai and A. Kitamura, “Thermodynamic equilibrium constants for important isosaccharinate reactions: A review,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 114, pp. 135–143, 2017.
- [20] M. Gülfen, A. Özdemir, J. L. Lin, and C. H. Chen, “ESI-MS measurements for the equilibrium constants of copper(II)-insulin complexes,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 112, pp. 188–196, 2018.
- [21] J. K. Ali and A. Baiker, “Critical examination of equilibrium constants proposed for the methylcyclohexane dehydrogenation to toluene,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 206, no. 1, pp. 125–134, 2019.
- [22] S. Asayama, R. Bellamy, O. Geden, W. Pearce, and M. Hulme, “Why setting a climate deadline is dangerous,” *Nat. Clim. Chang.*, 2019.
- [23] SEMARNAT, “Protocolo de Kioto sobre cambio climático,” 2013, 2013. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/protocolo-de-kioto-sobre-cambio-climatico?idiom=es>. [Accessed: 09-Jul-2019].
- [24] European Commission, “2020 climate & energy package,” 2013, 2013. [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_en. [Accessed: 10-Jul-2019].
- [25] A. S. Shote, E. Betiku, and A. A. Asere, “Characteristics of CO and NO_x emissions from combustion of transmethylated palm kernel oil-based biodiesel blends in a compression ignition engine,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 178–183, 2019.
- [26] S. E.-D. H. F. El-Mahallawy, “Fundamentals and Technology of Combustion.” 2002.
- [27] INECC, “Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero | Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático | Gobierno | gob.mx,” 2015. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero>. [Accessed: 30-Jul-2019].
- [28] AEMA, “Emisiones de dióxido de carbono procedentes del transporte de pasajeros — Agencia Europea de Medio Ambiente,” 2016. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/es/pressroom/infografia/emisiones-de-dioxido-de-carbono/view>. [Accessed: 05-Jul-2019].

- [29] “Grupo Do ícone Do Transporte Ilustração do Vetor - Ilustração de barra, jogo: 34752793.” [Online]. Available: <https://pt.dreamstime.com/fotos-de-stock-grupo-do-ícone-do-transporte-image34752793>. [Accessed: 01-Aug-2019].
- [30] V. Ríos Bedoya, O. Marquet Sardà, and C. Miralles i Guasch, “Estimación de las emisiones de CO₂ desde la perspectiva de la demanda de transporte en Medellín,” *Transp. y Territ.*, vol. 15, no. 15, pp. 302–322, 2016.
- [31] R. H. Moore *et al.*, “Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions,” *Nature*, vol. 543, no. 7645, pp. 411–415, Mar. 2017.
- [32] El País, “Los malos humos del transporte aéreo,” 2016. [Online]. Available: https://elpais.com/economia/2016/02/01/actualidad/1454351227_246959.html?rel=mas. [Accessed: 29-Jul-2019].
- [33] AIRFLEETS.NET, “Aircraft fleets,” 2019. [Online]. Available: <https://www.airfleets.net/home/>. [Accessed: 29-Jul-2019].
- [34] “The World’s Largest Airlines - Airport Spotting Blog,” 2016. [Online]. Available: <http://www.airportspotting.com/worlds-largest-airlines/>. [Accessed: 29-Jul-2019].
- [35] R. J. Hunt, “The History of the Industrial Gas Turbine (Part 1 The First Fifty Years 1940-1990),” *IDGTE - Inst. Diesel Gas Turbine Eng.*, vol. 582–2, no. 0, pp. 1–48, 2011.
- [36] Rolls Royce, “Commercial Aviation content from Aviation Week,” 2017. [Online]. Available: <https://aviationweek.com/commercial-aviation/rolls-royce-reveals-next-gen-engine-plan>. [Accessed: 02-Jul-2019].
- [37] Boeing, “Commercial Market Outlook,” 2019. [Online]. Available: <https://www.boeing.com/commercial/market/commercial-market-outlook/>. [Accessed: 05-Aug-2019].
- [38] D. S. Lee *et al.*, “Transport impacts on atmosphere and climate: Aviation,” *Atmos. Environ.*, vol. 44, no. 37, pp. 4678–4734, 2010.
- [39] R. E. Henderson and W. S. Blazowski, “Turbopropulsion Combustion Tecnology,” *J. Propuls. Power*, vol. 19, no. 4, pp. 614–622, 2003.
- [40] B. Kärcher, “The importance of contrail ice formation for mitigating,” 2016.
- [41] B. Kärcher, U. Burkhardt, A. Bier, L. Bock, and I. J. Ford, “Themicrophysical pathway to contrail formation,” *J. Geophys. Res.*, vol. 120, no. 15, pp. 7893–7927, 2015.
- [42] PCE, “Medidor de gases | PCE Instruments,” 2019. [Online]. Available: https://www.pce-instruments.com/espanol/instrumento-medida/medidor/medidor-de-gases-kat_70073.htm. [Accessed: 05-Jul-2019].
- [43] P. Mosiewicz *et al.*, “Study of low-temperature combustion in a low-NO_x burner,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 160, no. 1–6, pp. 1–21, 2000.
- [44] J. A. M. Sidey, A. Giusti, and E. Mastorakos, “Simulations of laminar non-premixed flames of kerosene with hot combustion products as oxidiser,” *Combust. Theory*

Model., vol. 20, no. 5, pp. 958–973, 2016.

- [45] Y. A. C. M. A. Boles, *Thermodynamics An Engineering Approach*, Eighth. 2015.
- [46] K. C. Rolle, *Termodinámica*, Sexta. 2006.
- [47] J. M. S. H. C. V. N. M.M.Abbott;, *Termodinámica en m Ingeniería Química*, Quinta. 1997.
- [48] L. Chen *et al.*, “Experimental study of the gaseous and particulate matter emissions from a gas turbine combustor burning butyl butyrate and ethanol blends,” *Appl. Energy*, vol. 195, pp. 693–701, 2017.
- [49] I. G. R. A. Yetter, *Combustion*, Fourth. 2008.
- [50] B. Mohammad, J. Cai, and S.-M. Jeng, “Gas Turbine Single Annular Combustor Sector Aerodynamics,” no. January, pp. 1–10, 2013.
- [51] K. Wark and D. E. Richards, *Termodinámica*, 6th ed. 2001.
- [52] Yunes A Cengel; Michael A. Boles, *Termodinámica*, Septima. 2012.
- [53] D. Feng *et al.*, “Formation and O₂/CO₂ combustion characteristics of real-environment coal char in high-temperature oxy-fuel conditions,” *J. Energy Inst.*, no. xxxx, 2019.
- [54] L. Chen, S. Ding, H. Liu, Y. Lu, Y. Li, and A. P. Roskilly, “Comparative study of combustion and emissions of kerosene (RP-3), kerosene-pentanol blends and diesel in a compression ignition engine,” *Appl. Energy*, vol. 203, pp. 91–100, 2017.
- [55] M. Ramirez Enríquez, “Diagnóstico energético del sistema generador de vapor , empleado para cocción de alimentos y acondicionamiento térmico del agua , en una empresa de carácter académico.” 2019.
- [56] T. Madhiyanon, A. Lapirattanakun, P. Sathitruangsak, and S. Soponronnarit, “A novel cyclonic fluidized-bed combustor (ψ -FBC): Combustion and thermal efficiency, temperature distributions, combustion intensity, and emission of pollutants,” *Combust. Flame*, vol. 146, no. 1–2, pp. 232–245, 2006.

Apéndice I

```
import math      # Para poder hacer uso de ecuaciones matematicas
Ru = 8.314      # Constante universal [J/mol K]
To = 298.15    # Temperatura inicial [ K ]
T = 1800       # Temperatura a calcular
                # Limite de 1500 K
#              calor especifico [ kJ / kg K ]
#              Entalpia [ KJ / kg ]
if T<=1500:
    cpNO = 29.34 + (-9.395e-4)*T + (9.747e-6)*T**2 + (-4.187e-9)*T**3
    DhNO = 29.34*(T-To) + (-9.395e-4)*(T**2-To**2)/2 + (9.747e-6)*(T**3-To**3)/3 + (-4.187e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpCH4 = 19.89 + (5.024e-2)*T + (1.269e-5)*T**2 + (-11.01e-9)*T**3
    DhCH4 = 19.89*(T-To) + (5.024e-2)*(T**2-To**2)/2 + (1.269e-5)*(T**3-To**3)/3 + (-11.01e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpNO2 = 22.9 + (5.715e-2)*T + (-3.52e-5)*T**2 + (7.87e-9)*T**3
    DhNO2 = 22.9*(T-To) + (5.715e-2)*(T**2-To**2)/2 + (-3.52e-5)*(T**3-To**3)/3 + (7.87e-9)*(T**4-To**4)/4
elif T>1500:
    cpNO = Ru*(3.387+(6.29e-4)*T+(1.4e-7)*T**-2)
    DhNO = Ru*(3.387*(T-To)+(6.29e-4)*(T**2-To**2)/2-(1.4e-7)*(T**-1-To**-1))
    cpCH4 = 85.81217+0.01126467*T+(-
2.114146/10e6)*T**2+(0.13819/10e9)*T**3+(-26.4222e6)*(T**-2)
    DhCH4 = (85.81217e-3)*(T-To)+(11.26467e-6)*(T**2-To**2)/2+(-
2.114146e-9)*(T**3-To**3)/3+(0.13819e-12)*(T**4-To**4)/4-(-
26.4222e3)*(T**-1-To**-1)
    cpNO2 = 25.018 + (488e-4)*T + (-3e-5)*T**2 + (9e-9)*T**3 + (-1e-
12)*T**4
    DhNO2 = 25.018*(T-To) + (488e-4)*(T**2-To**2)/2 + (-3e-5)*(T**3-To**3)/3 + (9e-9)*(T**4-To**4)/4 + (-1e-12)*(T**5-To**5)/5
if T<=1800:
    cpN2 = 28.9 + (-1.571e-3)*T + (8.081e-6)*T**2 + (-2.873e-9)*T**3
    DhN2 = 28.9*(T-To) + (-1.571e-3)*(T**2-To**2)/2 + (8.081e-6)*(T**3-To**3)/3 + (-2.873e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpCO2 = 22.26 + (5.981e-2)*T + (-3.501e-5)*T**2 + (7.469e-9)*T**3
    DhCO2 = 22.26*(T-To) + (5.981e-2)*(T**2-To**2)/2 + (-3.501e-5)*(T**3-To**3)/3 + (7.469e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpO2 = 25.48 + (152e-4)*T + (-7.155e-6)*T**2 + (1.312e-9)*T**3
    DhO2 = 25.48*(T-To) + (152e-4)*(T**2-To**2)/2 + (-7.155e-6)*(T**3-To**3)/3 + (1.312e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpCO = 28.16 + (0.1675e-2)*T + (0.5372e-5)*T**2 + (-2.222e-9)*T**3
    DhCO = 28.16*(T-To) + (0.1675e-2)*(T**2-To**2)/2 + (0.5372e-
5)*(T**3-To**3)/3 + (-2.222e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpH2 = 29.11 + (-0.1916e-2)*T + (0.4003e-5)*T**2 + (-0.8704e-9)*T**3
    DhH2 = 29.11*(T-To) + (-0.1916e-2)*(T**2-To**2)/2 + (0.4003e-
5)*(T**3-To**3)/3 + (-0.8704e-9)*(T**4-To**4)/4
    cpH2O = 32.24 + (0.1923e-2)*T + (1.055e-5)*T**2 + (-3.595e-9)*T**3
    DhH2O = 32.24*(T-To) + (0.1923e-2)*(T**2-To**2)/2 + (1.055e-5)*(T**3-To**3)/3 + (-3.595e-9)*(T**4-To**4)/4
elif T>1800:
    cpN2 = Ru*(3.28 + (5.93e-4)*T + (4e-7)*T**-2)
    DhN2 = Ru*(3.28*(T-To) + (5.93e-4)*(T**2-To**2)/2 - (4e-7)*(T**-1-To**-1))
```

```

cpCO2 = 4.184*(18.036 + (-4.47e-5)*T + (-1.581e2)*(T**-0.5))
DhCO2 = 4.184*(18.036*(T-To) + (-4.47e-5)*(T**2-To**2)/2 + (-
1.581e2)*2*( (T**0.5)-(To**0.5)))
cpO2 = 4.184*(6.732 + (1.505e-3)*T + (-0.1791e-9)*T**2)
DhO2 = 4.184*(6.732*(T-To) + (1.505e-3)*(T**2-To**2)/2 + (-0.1791e-
9)*(T**3-To**3)/3)
cpCO = 4.184*(6.48 + (1.566e-3)*T + (-2.387e-7)*T**2)
DhCO = 4.184*(6.48*(T-To) + (1.566e-3)*(T**2-To**2)/2 + (-2.387e-
7)*(T**3-To**3)/3)
cpH2 = Ru*(3.249 + (42.2e-5)*T + (-0.083e-5)*T**-2)
DhH2 = Ru*(3.249*(T-To) + (42.2e-5)*(T**2-To**2)/2 - (-0.083e-
5)*(T**-1-To**-1))
cpH2O = 4.184*(6.97 + (3.464e-3)*T + (-4.833e-7)*T**2)
DhH2O = 4.184*(6.97*(T-To) + (3.464e-3)*(T**2-To**2)/2 + (-4.833e-
7)*(T**3-To**3)/3)
##### Entropia [ KJ / kg K ]
sH2O = 188.83 + cpH2O*math.log(T/To)
sCO = 197.65 + cpCO*math.log(T/To)
sCO2 = 213.80 + cpCO2*math.log(T/To)
sO2 = 205.04 + cpO2*math.log(T/To)
sNO2 = 240.04 + cpNO2*math.log(T/To)
sN2 = 191.61 + cpN2*math.log(T/To);
sNO = 210.65 + cpNO*math.log(T/To);
sCH4 = 186.16 + cpCH4*math.log(T/To);
sH2 = 130.68 + cpH2*math.log(T/To);
##### Energia Gibbs [ KJ / kg ]
DGH2O = -241820 + DhH2O- T*sH2O;
DGCO = -110530 + DhCO - T*sCO;
DGCO2 = -393520 + DhCO2- T*sCO2;
DGO2 = 0 + DhO2 - T*sO2;
DGNO2 = 33180 + DhNO2 - T*sNO2;
DGN2 = 0 + DhN2 - T*sN2;
DGNO = 90250 + DhNO - T*sNO;
DGCH4 = -74850 + DhCH4- T*sCH4;
DGH2 = 0 + DhH2 - T*sH2;
##### Logaritmo de reacciones [ - ]
LnCO2 = (DGCO2-DGCO-0.5*DGO2) / (-Ru*T)
LnNO = (DGNO-0.5*(DGO2+DGN2)) / (-Ru*T)
LnNO2 = (2*DGNO2-2*DGO2-DGNO) / (Ru*T)
LnH2 = (DGH2+DGCO2-DGH2O-DGCO) / (-Ru*T)
LnCH4 = (2*DGH2O+DGCO2-DGCH4-2*DGO2) / (Ru*T)
##### K teorica [ - ]
kco2 = math.exp(LnCO2)
kno = math.exp(LnNO)
kno2 = math.exp(LnNO2)
kh2 = math.exp(LnH2)
kCH4 = math.exp(LnCH4)
##### Impresiones de pantalla
print('Calor especifico [ kJ/kgK ]')
print('cpN2 =', cpN2)
print('cpNO =', cpNO)
print('cpNO2 =', cpNO2)
print('cpH2O =', cpH2O)
print('cpCO =', cpCO)
print('cpCO2 =', cpCO2)
print('cpO2 =', cpO2)
print('cpH2 =', cpH2)

```

```

print('cpCH4 =',cpCH4)
print('')
print('Entalpia [ kJ/kg ]')
print('DhN2 =',DhN2)
print('DhNO =',DhNO)
print('DhNO2 =',DhNO2)
print('DhH2O =',DhH2O)
print('DhCO =',DhCO)
print('DhCO2 =',DhCO2)
print('DhO2 =',DhO2)
print('DhH2 =',DhH2)
print('DhCH4 =',DhCH4)
print('')
print('Entropia [ kJ/kgK ]')
print('sN2 =',sN2)
print('sNO =',sNO)
print('sNO2 =',sNO2)
print('sH2O =',sH2O)
print('sCO =',sCO)
print('sCO2 =',sCO2)
print('sO2 =',sO2)
print('sH2 =',sH2)
print('sCH4 =',sCH4)
print('')
print('Energia Gibbs [ kJ/kg ]')
print('DGN2 =',DGN2)
print('DGNO =',DGNO)
print('DGNO2 =',DGNO2)
print('DGH2O =',DGH2O)
print('DGCO =',DGCO)
print('DGCO2 =',DGCO2)
print('DGO2 =',DGO2)
print('DGH2 =',DGH2)
print('DGCH4 =',DGCH4)
print('')
print('Reacciones')
print('CO + 1/2O2 = CO2')
print('O2 + N2 = 2NO')
print('N2 + 2O2 = 2NO2')
print('H2O + CO = CO2 + H2')
print('CH4 + 2O2 = 2H2O + CO2')
print('')
print('Para una T [K] de',T)
print('')
print('Ln reacciones [ - ]')
print('LnCO2 =',LnCO2)
print('LnNO =',LnNO)
print('LnNO2 =',LnNO2)
print('LnH2 =',LnH2)
print('LnCH4 =',LnCH4)
print('')
print('K teorica [ - ]')
print('KCO2 =',kco2)
print('KNO =',kno)
print('KNO2 =',kno2)
print('KH2 =',kh2)
print('KCH4 =',kCH4)

```

```

print('')
print('Resultados de las B')
n =      1          # atomos de carbono
m =     n*2+2      # atomos de hidrogeno
p =     10.        # Presion
alfa1=   1.        # Moles de combustible   [ mol ]
alfa2=  n+m/4      #
alfa3=  1.100      # Exceso de aire  1.365
#      Exceso minimo que itera es a 8%
print('  n =',n)
print('  m =',m)
print('ea % =',(alfa3-1)*100)
print('  P =',p)
print('  T =',T)
print('ml f =',alfa1)
print('ml ai=',alfa2*alfa3)
print('rca real',alfa2*alfa3/alfa1) #mol aire por combustible
print('')
bh2o = 0.05*m
bh2  = 0.0001*m
bco2 = 0.5*n
bco  = 0.0001*n
bo2  = 0.0001*n
bno  = 0.0001*n
bno2 = 0.0001*n
bn2  = alfa2*alfa3
#      propuesta
bco2= 0.4*n
error1=1.0
tol1=0.001
sumb = bh2o+bh2+bco2+bco+bo2+bno+bno2+bn2
while tol1<error1:
    bco=n*alfa1-bco2
    bh2o=m/4
    error2=1.0
    tol2=0.001
    while tol2<error2:
        bh2=kh2*bco*bh2o/bco2
        bo2=bco2/(bco*kco2*(p/sumb)**0.5)
        bo2=bo2**2
        error2=abs(m*alfa1-2*bh2o-2*bh2)
    #      print(error2)
    bh2o=bh2o+0.05*error2
#      propuesta
bn2=m*2
error3=1.0
tol3=0.00001
while tol3<error3:
    bno=kno*bn2*bo2
    bno=bno**0.5
    bno2=(kno2*bn2*(bo2**2))*p/sumb
    bno2=bno2**0.5
    error3=3.76*(2*alfa2*alfa3)-2*bn2-bno-bno2
    error3=abs(error3)
#      print(error3)
bn2=bn2+0.05*error3
#      print('bh2o',bh2o,'bh2',bh2,'bn2',bn2,'bo2',bo2,'bno',bno)

```

```

    error1=2*alfa2*alfa3-2*bco2-bh2o-bco-2*bo2-bno-2*bno2
    error1=abs(error1)
#    print(error1)
    bco2=bco2+0.00005*error1
    sumb = bh2o+bh2+bco2+bco+bo2+bno+bno2+bn2
print(T)
print(bh2o)
print(bh2)
print(bco2)
print(bco)
print(bo2)
print(bno)
print(bno2)
print(bn2)
print('')
print(sumb)
print('')
h2opc = bh2o/sumb*100
h2pc = bh2/sumb*100
co2pc = bco2/sumb*100
copc = bco/sumb*100
o2pc = bo2/sumb*100
nopc = bno/sumb*100
no2pc = bno2/sumb*100
n2pc = bn2/sumb*100
sumpc = h2opc+h2pc+co2pc+copc+o2pc+nopc+no2pc+n2pc
print(h2opc)
print(h2pc)
print(co2pc)
print(copc)
print(o2pc)
print(nopc)
print(no2pc)
print(n2pc)
print('')
print(sumpc)
print('')
##### Calcular el indice de emision EI para NOx
pmno = 30.0061 # Peso molecular de NO
pmno2 = 46.0055 # Peso molecular de NO2
pmco = 28.0101 # Peso molecular de CO
pmf = n*12.0107+m*1.00794 # Peso molecular fuel
EIno = (bno)/(bco+bco2) * (n*pmno/pmf)
EIno2 = (bno2)/(bco+bco2) * (n*pmno2/pmf)
EIco = (bco)/(bco+bco2) * (n*pmco/pmf)
print(EIno)
print(EIno2)
print(EIco)
print('')
print('fin de la iteracion')

```