

717
21



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA.

**FORMACION DE OXIDOS DE
NITROGENO EN UNA LLAMA
METANO - AIRE.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

P R E S E N T A:

JULIO CESAR MARTINEZ ESPINOSA.

DIRECTOR: CESAR TREVIÑO TREVIÑO.



MEXICO, D.F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**A MIS PADRES:
EMILIO Y GRACE.**

**AGRADEZCO A LA DIRECCION GENERAL DE ASUNTOS
DEL PERSONAL ACADEMICO (DGAPA), POR SU APOYO
AL PROYECTO IN-100888 EL CUAL DIO ORIGEN A ESTA
TESIS.**

**DE MANERA ESPECIAL QUIERO DAR LAS GRACIAS A
CESAR TREVIÑO T., FEDERICO MENDEZ I., CARLOS
EMILIO ROMERO J. Y ERICK LUNA R., POR SU APOYO
EN LA REALIZACION DE ESTA TESIS.**

Indice

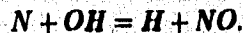
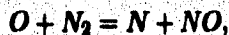
1	Introducción	3
2	La cinética del NO_x.	6
2.1	El mecanismo de Zeldovich.	6
2.2	El mecanismo "prompt NO ".	7
2.3	El mecanismo "fuel NO ".	10
2.4	El mecanismo del NO_2	12
3	Estructura de la llama de difusión.	18
3.1	Formulación de las ecuaciones.	19
3.2	Formulación para la solución numérica.	21
3.3	Condiciones de frontera.	23
4	Resultados y conclusiones.	25
4.1	Estructura de las llamas.	25
4.2	Comparaciones respecto a la formación de NO_x	28
4.2.1	Importancia del mecanismo "prompt NO ".	28
4.2.2	Efectos de agregar H_2O y Ar	34
4.3	Conclusiones.	40
	Referencias	41

Capítulo 1

Introducción

El estudio de la cinética química de la generación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) que se presenta en los procesos de combustión, ha ganado interés en los últimos años debido al impacto que las emisiones de dichos óxidos tiene sobre el medio ambiente y por el papel que estas especies juegan en la combustión de materiales fósiles. Hasta ahora, ya han sido establecidos algunos de los mecanismos que dan lugar a los NO_x .

La cinética química que involucra la formación y la destrucción de los NO_x en llamas premezcladas laminares, son ya bien conocidos gracias a los estudios que se han llevado a cabo en reactores de flujo y llamas premezcladas. Por ejemplo, en llamas premezcladas de combustibles sin hidrocarburos o pobres en contenido de los mismos, el mecanismo de Zeldovich es la principal fuente en la formación de NO_x , y las especies involucradas son N_2 , N y NO , como:



Este mecanismo es válido para el superequilibrio en las concentraciones del oxígeno atómico y para altas temperaturas, debido a la alta energía de activación de la primera reacción. A causa de la alta temperatura que persiste en la zona después de la llama (fig. 1.1), en las premezcladas, la mayoría del NO_x que se produce por el mecanismo de Zeldovich

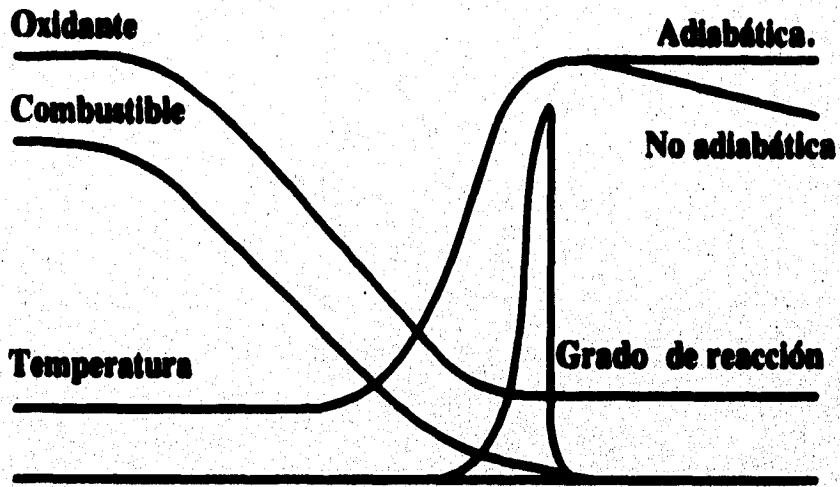
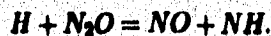
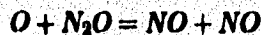


Figura 1.1: Llama premezclada.

se genera ahí. Por lo general en las llamas premezcladas como una buena aproximación del NO_x generado se toma el debido al mecanismo de Zeldovich, y en muchos casos es el único que se considera.

En llamas premezcladas laminares y en reactores de flujo, también se forma NO_x a partir del N_2O mediante el siguiente mecanismo:



Éste, de igual manera, se lleva acabo en condiciones de superequilibrio del oxígeno atómico, pero su energía de activación es relativamente baja. De cualquier manera, dado que la cinética es considerablemente lenta, este mecanismo se considera significativo sólo en condiciones de muy baja temperatura.

En la mayoría de las llamas premezcladas de hidrocarburos se encuentran otras especies que contienen nitrógeno (HCN , NH_i) y una fuente adicional de la formación de NO_x , al ser involucradas en el ataque al N_2 por radicales de hidrocarburo mediante el llamado "prompt NO" o "Fenimore NO", el cual se inicia con la reacción :

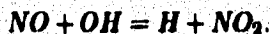


donde el HCN dará origen a NO_x mediante reacciones intermedias de NH_i .

Dado que las concentraciones de CH son significativas solo en la zona primaria de reacción, la formación de NO debida al "prompt NO" está limitada a esta región, por lo cual carece de importancia en los gases de salida de la llama.

Aunque la dependencia de los mecanismos con respecto a la temperatura, el tiempo de residencia y el tipo de combustible son muy distintas entre si, los dos mecanismos son necesarios para reproducir numéricamente las mediciones experimentales en llamas premezcladas y en reactores de flujo. Sobre todo el mecanismo de Zeldovich es el más importante en llamas premezcladas pobres. Sin embargo el mecanismo "prompt NO" puede ser dominante bajo condiciones donde Zeldovich es menor. Un ejemplo de lo anterior podría ser en condiciones de baja temperatura y tiempo de residencia pequeño después de la llama.

Cabe mencionar que la formación de NO_2 se lleva a cabo mediante las reacciones de NO con HO_2 y OH mediante:



Por su parte en las llamas de difusión, se espera que la relación entre las contribuciones del mecanismo de Zeldovich, el mecanismo "prompt NO" y la formación de NO_2 a partir de NO sea muy diferente que en las premezcladas, debido a que en las llamas de difusión se encuentran zonas muy ricas en combustible y zonas de baja temperatura después de la llama (Fig. 1.2). Es importante hacer notar que el estudio de los efectos de los tres mecanismos en las llamas de difusión, tiene grandes implicaciones en la descripción del comportamiento de los combustores prácticos, donde las mezclas no son perfectas y casi siempre se tendrá un efecto difusivo.

Numerosos estudios tanto teóricos como experimentales, han descrito con claridad la estructura y los mecanismos de extinción de las llamas laminares de difusión. La configuración más apropiada para este tipo de estudios ha sido la del contraflujo de una corriente de combustible y una corriente de oxidante.

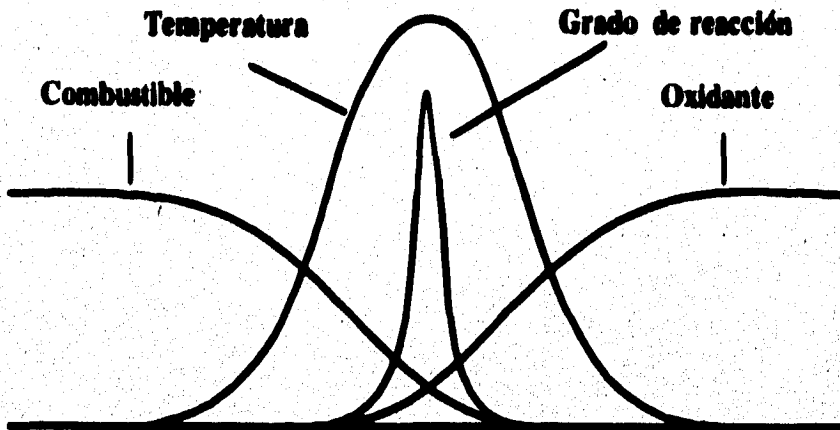


Figura 1.2: Llama de difusión.

En los últimos años, se han obtenido importantes resultados usando la cinética detalla, y posiblemente esto se deba a los avances en la identificación de los mecanismos presentes en la combustión del metano. Sin embargo este tipo de estudios son costosos en lo que se refiere al tiempo de procesador. El modelar los procesos de combustión mediante técnicas numéricas, puede mejorarse utilizandose modelos ya obtenidos y tan sólo adaptarlos a las condiciones deseadas, o bien, reducir sistemáticamente los mecanismos detallados al menor número de reacciones posible siempre y cuando se obtengan resultados significativos correspondientes a la temperatura y a la mayoría de las especies involucradas.

Esta tesis se enfoca al estudio de la formación de NO_x en una llama de difusión metano-aire, utilizando el mecanismo reducido que aparece en la tabla 1 del capítulo 2, obteniendo resultados numéricos mediante el código RUN-1DL. Se estudia también el efecto que produce la adición de vapor de agua y de argón, una vez por el lado del combustible y otra por del lado del oxidante, sobre la formación de NO_x . También se reportan los resultados sobre los efectos que produce el variar la razón de estiramiento de la llama, hasta llegar a la extinción.

Capítulo 2

La cinética del NO_x .

2.1 El mecanismo de Zeldovich.

En los combustibles "limpios", es decir, los que no contienen nitrógeno en su composición, la oxidación del N_2 atmosférico por medio del mecanismo de Zeldovich es la principal fuente en la formación de NO_x . Las tres principales reacciones de este mecanismo son:



y



Los coeficientes cinéticos que se utilizan en el modelado de las llamas, están dados en la tabla 1 y son los propuestos en ref [1].

Las reacciones (N22) y (N21) involucran a los radicales O y OH, los cuales juegan un papel importante en la oxidación del combustible. Por lo anterior existe la necesidad de conjugar el mecanismo de Zeldovich con la secuencia de la oxidación del combustible. Sin embargo, dado que la formación de NO mediante dicho mecanismo es lenta con relación a la oxidación del combustible, se da por supuesto, según ref.[3], que el mecanismo de Zeldovich se puede desacoplar del proceso de oxidación del combustible. En este caso, la razón de formación de NO se calcula suponiendo valores de equilibrio tanto en temperatura como en la concentración de especies como O_2 , N_2 , O y OH. Entonces las concentraciones de N son

obtenidas a partir de las reacciones (N22), (N20) y (N21)¹.

El error que pudiera aparecer en esta aproximación fue calculado por Miller y Bowman en ref. [3], comparando las razones de formación de NO máximas calculadas mediante el mecanismo de Zeldovich, contra las encontradas utilizando un esquema de cinética detallada. Los resultados de los cálculos hechos por Miller y Bowman, muestran que al ir aumentando la temperatura el error disminuye.

2.2 El mecanismo "prompt NO"

En la combustión de hidrocarburos, la razón de formación de NO puede rebasar a la que se obtiene por el simple efecto del mecanismo de Zeldovich, especialmente en el caso de llamas ricas en combustible. Numerosos estudios han mostrado que en llamas de hidrocarburos, el mecanismo "prompt NO" comienza principalmente por una secuencia de reacciones que inicia con la rápida reacción de radicales de hidrocarburo con nitrógeno molecular para la formación de HCN, NH Y CN, que subsiguientemente reaccionan formando NO.

Los radicales de hidrocarburo que pueden dar origen a las especies anteriores son: CH, CH₂, C₂, C₂H y C entre otros, según ref. [7]. Pero los experimentos de Blauwens en ref. [10]², muestran que CH y CH₂ son los que más contribuyen, y el mecanismo que propone es:



y

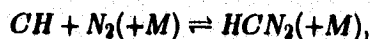


Con respecto a la reacción (B2), en ref. [13] se muestra que es demasiado rápida y por consiguiente su contribución a la formación de NO es insignificante. La reacción (B3), que involucra al metileno y al nitrógeno molecular, tampoco resulta tener una importante contribución para el "prompt NO".

¹Aunque se sabe que es difícil de desacoplar, debido a que las especies se encuentran en super-equilibrio.

²Las reacciones B aparecen en esta referencia.

Por otro lado la reacción (B1), tiene como primer paso la formación de HCN_2 metaestable. Berman y Lin en ref. [15], reportan el coeficiente cinético para la reacción dependiente de la presión,

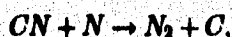


dentro de un rango de temperaturas de 297-675 K. De hecho se muestra que el coeficiente cinético para cualquier presión dada decrece rápidamente conforme aumenta la temperatura, por ello, para las condiciones comunes de combustión, la reacción independiente de la presión,



es dominante, y es la única que se ha considerado como iniciadora del "prompt NO" en estos cálculos.

La última reacción considerada en el mecanismo "prompt NO" es la reacción (B4), pero los experimentos en ref. [16] indican que la reacción de regreso



es demasiado rápida. De estos datos podemos considerar la aportación al "prompt NO" de la reacción (B4) no despreciable, pero sí menor comparada con la aportación de la reacción (N44).

La formación del CH está relacionada con el metileno al reaccionar éste con OH y H,



y



La reacción (A25) no se incluye en los presentes cálculos³.

La formación de CH_2 es principalmente por medio del CH_3 reaccionando con H según la reacción,



Por su parte el esquema mediante el cual se consume el CH es,



³Las reacciones A aparecen en el apéndice A de la ref.[3]

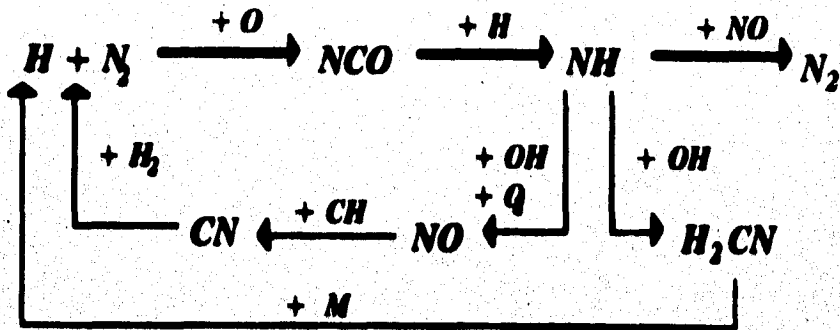


Figura 2.1: Principales trayectorias del mecanismo prompt NO.

y



El HCN y el N que se producen en la reacción (N44) se convierte rápidamente en NO, principalmente por el mecanismo discutido en ref.[4],



Para mezclas ricas, es particularmente más significativo el mecanismo siguiente:



donde la reacción (N60) es la menos significativa y no se considera en los cálculos de esta tesis. La figura 2.1 muestra las trayectorias preferenciales del mecanismo "prompt NO".

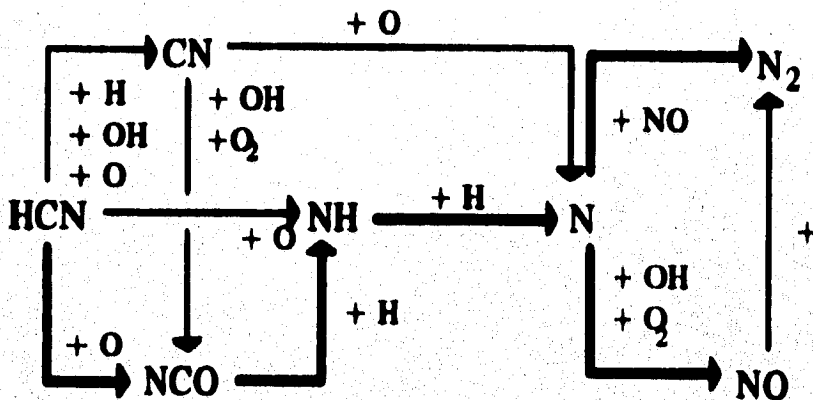


Figura 2.2: Principales trayectorias para el consumo del HCN.

2.3 El mecanismo "fuel NO"

Una importante fuente en la generación del NO_x es la formación debida al nitrógeno que está contenido en el combustible. Algunos estudios muestran que la secuencia de reacciones para el nitrógeno en el combustible en fase gaseosa, comienza con la formación de hidrógeno cianidico y amoníaco, ref. [18]. El hidrógeno cianidico suele aparecer cuando el nitrógeno del combustible se encuentra contenido en un anillo aromático, y el amoníaco aparece cuando el nitrógeno se encuentra en forma de amina. Como se puede ver el mecanismo para la formación de NO_x a partir del nitrógeno, involucra reacciones importantes de la oxidación del HCN y el NH_3 , como es el caso del mecanismo "prompt NO".

Un importante paso tanto para el "prompt NO" como para el "fuel NO", es la de NO a partir de HCN. Miller en ref. [3], realizó experimentos con llamas de distinta composición y obtuvo la trayectoria preferencial que se muestra en la figura 2.2. La trayectoria representada mediante flechas gruesas, es la que domina en la conversión del HCN en NO y N_2 .

La destrucción del HCN está controlada por la reacción de HCN con oxígeno,



en llamas ricas. Las reacciones subsiguientes de NCO y NH para producir N, son relativamente rápidas y se espera que tengan una influencia muy pobre. Por lo que la distribución

de NO y N₂ en la llama está dada por,



y



Sin embargo Haynes[20], Morley[8],[9], y Fenimore[21], concluyen de sus estudios que el HCN es principalmente removido al reaccionar con OH. Estos investigadores proponen el siguiente esquema. En primer orden,



y en segundo orden,



el cual prevalece bajo condiciones de equilibrio parcial en la zona posterior a la llama en aquellas a presión atmosférica. Haynes concluye que la primera reacción es dominante sobre los 2300 K y la segunda lo es por debajo de los 2300 K.

Cabe hacer notar que la reacciones O + HCN como lo son la (N20) y la (N22) quedan también en segundo orden debido a la relación entre el OH y el O en condiciones de parcial equilibrio.

Varios estudios experimentales, ref. [17] y [5], han ayudado a unificar el criterio entre Miller, con respecto a la reacción HCN + O, y Haynes, Morley y Fenimore, con respecto a las HCN + OH, y se concluye que las vías mas significativas son,



y



La reacción HCN + OH será dominante en zonas ricas de la llama y condiciones cercanas a equilibrio, mientras que la reacción HCN + O lo será en condiciones de super-equilibrio y en zonas de pobres de la llama.

En ref. [11], [22], [12] y [23], se reporta que en condiciones de llamas ricas se puede dar el consumo de NO al reaccionar con radicales de hidrocarburo. Se sugiere que

donde el número de reacciones del tipo $CH_i + NO$ es significativo, es posible utilizarlas como un mecanismo de control en las emisiones de NO_x . En este esquema lo se espera es que comience el mecanismo reaccionando el NO , obteniendo como especie intermedia HCN para después convertir este en N_2 . Miller en ref. [3], propone la secuencia,



para llegar a la especie intermedia HCN o NCO cuando la reacción (N51) es más rápida que la (A179), lo cual sucede en condiciones de combustión estandar.

En zonas donde reacciones como $CH_2 + H_2 \rightleftharpoons CH_3 + H$ son rápidas e inhiben la formación de C y por consiguiente de CN , el esquema toma como predominante la formación de HCN a partir del CH por la reacción,



y el HCN se convierte en N_2 por medio del esquema,



La figura 2.3 muestra las trayectorias preferenciales para el mecanismo $NO \rightarrow HCN \rightarrow N_2$.

2.4 El mecanismo del NO_2 .

En diversos estudios experimentales, se ha mostrado que una fracción importante de NO_2 es emitida de distintos tipos de combustores. La medición de las concentraciones de NO_x tanto en llamas premezcladas como no premezcladas, indican que la relación NO_2/NO es relativamente grande en zonas cercanas a la llama. Los estudios de la cinética y los

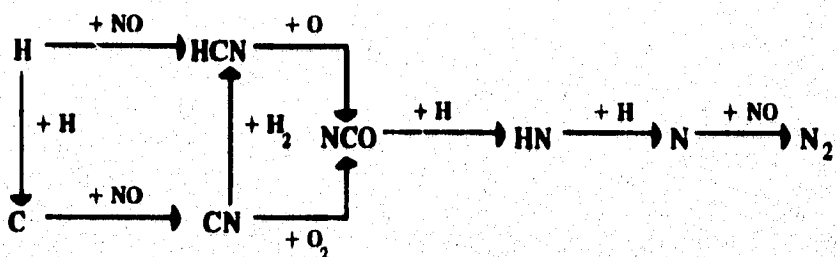


Figura 2.3: Principales trayectorias del mecanismo $NO \rightarrow HCN \rightarrow N_2$.

cálculos con cinética detallada, proponen que la formación y destrucción del NO_2 puede ocurrir mediante el siguiente esquema,



En las zonas de baja temperatura se encuentran concentraciones relativamente altas de HO_2 que puede reaccionar con el NO formado en las regiones de alta temperatura y que son transportadas por difusión a las zonas de menos temperatura. Las reacciones que consumen al NO_2 suceden rápidamente, y en presencia de concentraciones altas de radicales se espera que se regrese a formar NO .

La reacción más importante para la formación del NO_2 es la reacción (N32), pero ésta a su vez depende de la concentración de HO_2 . La principal reacción que interviene en la formación de HO_2 en la zona de baja temperatura es,



El hidrógeno H necesario para la formación de HO_2 , como ya se mencionó, es transportado de la zona de alta temperatura a la zona de baja temperatura por difusión molecular. A causa del papel tan importante que juegan estos radicales en la formación de HO_2 , se puede ver que la formación de NO está ligada a la reacción (1) $O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$. La principal reacción involucrada en la destrucción de HO_2 es la (N33), y de mucha menos importancia la (61), ésta última no está considerada en el mecanismo de la tabla 1.

De lo anterior se entiende que la exactitud en el cálculo de la concentración de NO_2 , depende de la exactitud de los coeficientes cinéticos de las reacciones (32) y (33), y de la exactitud con que se calcule el transporte difusivo de las especies, principalmente H y NO. A la temperatura de llama el NO_2 puede existir como una especie transitoria, si persiste en los productos de combustión, es posible que se deba al rompimiento repentino (*quenching*) del desarrollo de las reacciones de destrucción del NO_2 . Esto es común en llamas turbulentas donde se mezclan de pronto corrientes de aire caliente y aire frío provocando una reducción en la concentración de radicales.

TABLA 1.

Nr	Reacción.	α	n	E
1f	$O_2 + H \rightarrow OH + O$	2.000E+14	0.00	70.30
1b	$OH + O \rightarrow O_2 + H$	1.588E+13	0.00	3.52
2f	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	5.080E+04	2.67	26.30
2b	$OH + H \rightarrow H_2 + O$	2.222E+04	2.67	18.29
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	1.000E+08	1.60	13.80
3b	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	4.312E+08	1.60	76.46
4f	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	1.500E+09	1.40	0.42
4b	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	1.473E+10	1.40	71.09
5f	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	2.300E+18	-0.80	0.00
5b	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	3.190E+18	-0.80	195.39
6	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	1.500E+14	0.00	4.20
7	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	2.500E+13	0.00	2.90
8	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	6.000E+13	0.00	0.00
9	$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$	3.000E+13	0.00	7.20
10	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	1.800E+13	0.00	-1.70
11	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.500E+11	0.00	-5.20
12f	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	3.250E+22	-2.00	0.00
12b	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	1.892E+24	-2.00	202.29
13	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$	1.000E+13	0.00	15.00
14f	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	5.400E+12	0.00	4.20
14b	$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$	1.802E+13	0.00	134.75
15	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	1.800E+18	-1.00	0.00
16	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	2.200E+22	-2.00	0.00
17	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	2.900E+17	-1.00	0.00
18f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	4.400E+08	1.50	-3.10
18b	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	4.956E+08	1.50	89.76
19	$CH + O_2 \rightarrow HCO + O$	3.000E+13	0.00	0.00
20	$CH + CO_2 \rightarrow HCO + CO$	3.400E+12	0.00	2.90
21	$HCO + H \rightarrow CO + O$	2.000E+14	0.00	0.00
22	$HCO + OH \rightarrow CO + H_2O$	1.000E+14	0.00	0.00
23	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	3.000E+12	0.00	0.00
24f	$HCO + M \rightarrow CO + H + M$	7.100E+14	0.00	70.30
24b	$CO + H + M \rightarrow HCO + M$	1.138E+15	0.00	9.97
25f	$CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	8.400E+09	1.50	1.40
25b	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	5.830E+09	1.50	13.08
26	$CH_2 + O \rightarrow CO + H + H$	8.000E+13	0.00	0.00
27	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + OH + H$	6.500E+12	0.00	6.30
28	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	6.500E+12	0.00	6.30

TABLA 1.(cont.)

Nr	Reacción.	α	n	E
29	$CH_2O + H \rightarrow HCO + H_2$	2.500E+13	0.00	16.70
30	$CH_2O + O \rightarrow HCO + OH$	3.500E+13	0.00	14.60
31	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	3.000E+13	0.00	5.00
32	$CH_2O + M \rightarrow HCO + H + M$	1.400E+17	0.00	320.00
33f	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	1.800E+14	0.00	63.00
33b	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	3.680E+13	0.00	44.30
34	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	2.108E+14	0.00	0.00
35	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	7.000E+13	0.00	0.00
36	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	3.613E+13	0.00	0.00
37	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	3.400E+11	0.00	37.40
38f	$CH_4 + H \rightarrow H_2 + CH_3$	2.200E+04	3.00	36.60
38b	$CH_3 + H_2 \rightarrow H + CH_4$	8.391E+02	3.00	34.56
39	$CH_4 + O \rightarrow OH + CH_3$	1.200E+07	2.10	31.90
40f	$CH_4 + OH \rightarrow H_2O + CH_3$	1.600E+06	2.10	10.30
40b	$CH_3 + H_2O \rightarrow OH + CH_4$	2.631E+05	2.10	70.92
41f	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	1.100E+13	0.00	12.00
41b	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	5.270E+13	0.00	119.95
42	$C_2H + O_2 \rightarrow HCCO + O$	5.000E+13	0.00	6.30
43f	$HCCO + H \rightarrow CH_2 + CO$	3.000E+13	0.00	0.00
43b	$CH_2 + CO \rightarrow HCCO + H$	2.361E+12	0.00	-29.39
44	$HCCO + O \rightarrow CO + CO + H$	1.000E+14	0.00	0.00
45	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	4.100E+08	1.50	7.10
46	$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	4.300E+14	0.00	50.70
47f	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	1.000E+13	0.00	29.30
47b	$C_2H + H_2O \rightarrow C_2H_2 + OH$	9.000E+12	0.00	-15.98
48	$C_2H_2 + CH \rightarrow C_3H_3$	2.000E+14	0.00	-0.50
49	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	3.000E+13	0.00	0.00
50	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	5.400E+11	0.00	0.00
51f	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	2.000E+14	0.00	166.29
51b	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	1.053E+14	0.00	3.39
52f	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	1.500E+14	0.00	42.70
52b	$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	9.605E+12	0.00	32.64
53	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + H + CO$	1.600E+09	1.20	3.10
54f	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	3.000E+13	0.00	12.60
54b	$C_2H_3 + H_2O \rightarrow C_2H_4 + OH$	8.283E+12	0.00	65.20
55	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	2.500E+17	0.00	319.80
56f	$C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$	3.000E+13	0.00	0.00
56b	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + H$	3.547E+12	0.00	49.68
57	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	2.000E+12	0.00	20.90

TABLA 1. (cont.)

Nr.	Reacción.	α	n	E
58f	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	2.000E+13	0.00	166.00
58b	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	3.189E+13	0.00	12.61
59	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6 + H_2$	5.400E+02	3.50	21.80
60	$C_2H_5 + O \rightarrow C_2H_5 + OH$	3.000E+07	2.00	21.40
61	$C_2H_5 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$	6.300E+06	2.00	2.70
N12	$HNO + H \rightleftharpoons NH + OH$	2.000E+13	0.00	0.00
N13	$NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O$	5.000E+11	0.50	8.37
N17	$HNO + M \rightleftharpoons H + NO + M$	1.500E+16	0.00	203.81
N19	$HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$	3.600E+13	0.00	0.00
N20f	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	1.129E+10	1.00	27.83
N20b	$NO + O \rightarrow N + O_2$	2.400E+09	1.00	161.67
N21f	$N + OH \rightarrow NO + H$	4.795E+13	0.00	5.23
N21b	$NO + H \rightarrow N + OH$	1.300E+14	0.00	205.85
N22f	$N + NO \rightarrow O + N_2$	4.220E+13	0.00	4.25
N22b	$O + N_2 \rightarrow N + NO$	1.900E+14	0.00	319.03
N27	$N_2O + M \rightleftharpoons N_2 + O + M$	1.300E+11	0.00	125.60
N28	$N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$	7.600E+13	0.00	63.64
N31	$NO_2 + M \rightleftharpoons NO + O + M$	1.100E+16	0.00	276.33
N32f	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	3.000E+12	0.50	10.04
N32b	$NO_2 + OH \rightarrow NO + HO_2$	1.196E+13	0.50	47.23
N33f	$NO_2 + H \rightarrow NO + OH$	2.350E+14	0.00	0.04
N33b	$NO + OH \rightarrow NO_2 + H$	5.900E+12	0.00	129.49
N44	$CH + N_2 \rightleftharpoons HCN + N$	4.200E+12	0.00	85.41
N48	$HCN + O \rightleftharpoons NCO + H$	1.400E+04	2.60	20.85
N50	$HCN + OH \rightleftharpoons CN + H_2O$	1.500E+13	0.00	45.76
N51	$NCO + H \rightleftharpoons CN + OH$	6.000E+13	0.00	0.00
N53	$CN + O \rightleftharpoons C + NO$	6.600E+13	0.00	0.00
N54	$NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$	1.000E+13	0.00	-1.63
N55	$CH + NO \rightleftharpoons HCN + O$	1.100E+14	0.00	0.00
N56	$NCO + H \rightleftharpoons NH + CO$	5.000E+13	0.00	0.00
N57	$NCO + OH \rightleftharpoons NO + CO + H$	1.000E+13	0.00	0.00

Capítulo 3

Estructura de la llama de difusión.

Muchos estudios sobre llamas de difusión Metano-Aire han sido realizados: Bilger [24], Dixon - Lewis et al. [14], Miller et al. [6], Peters y Kee [2], entre otros. Estos estudios muestran que la principal trayectoria para la oxidación del metano es $CH_4 - CH_3 - CH_2O - HCO - CO$ (fig. 3.1), y la estructura puede ser modelada con buena exactitud mediante el mecanismo de la tabla 1 de capítulo 2. La configuración experimental más conveniente es la llama de difusión a contraflujo, según Puri y Seshadri en ref. [25]. Se ha tenido éxito al aplicar métodos numéricos de integración para obtener datos de la concentración de especies utilizando la cinética detallada, lo que ha ayudado a mejorar la idea que se tiene sobre la estructura de dicha llama. Estos estudios experimentales complementan a los estudios analíticos como el de Williams y Treviño [19] donde se hace un análisis asintótico de la estructura y la extinción de las llamas de difusión Metano - Aire y donde también se plantean las ecuaciones que dan lugar a los resultados numéricos.

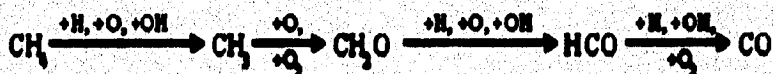


Figura 3.1: Trayectoria de oxidación del metano.

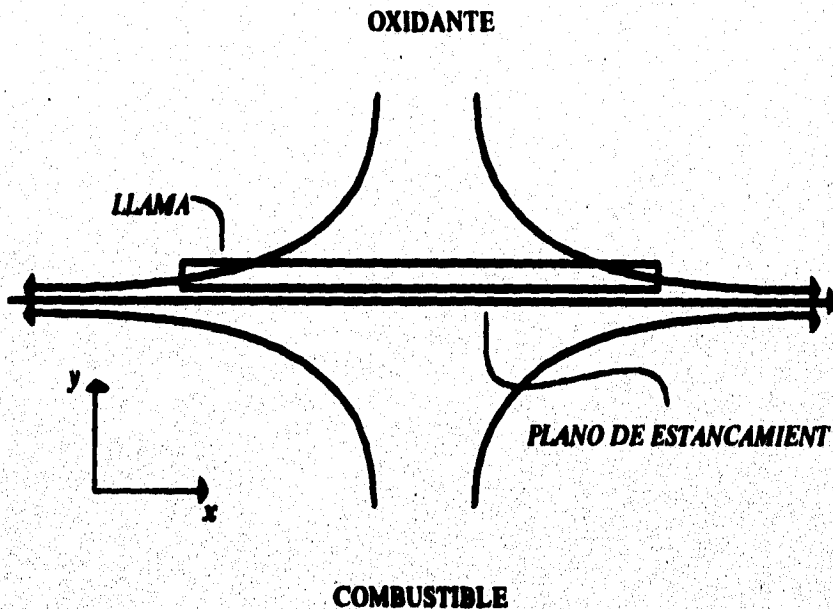


Figura 3.2: Esquema de la llama de difusión a contraflujo.

3.1 Formulación de las ecuaciones.

El fenómeno denominado llama, resulta de la interacción de convección y difusión molecular con muchas reacciones químicas que se dan en una distancia muy pequeña. Esta interacción puede ser descrita mediante el balance de las ecuaciones de continuidad, cantidad de movimiento, energía y fracción de masa de las especies involucradas. Dichas ecuaciones resultan ser ecuaciones diferenciales no lineales que requieren para su solución el uso de técnicas de integración numérica. Desde los años 70's, varios grupos de investigadores han aplicado estas técnicas en la solución de llamas unidimensionales obteniendo resultados satisfactorios.

El diagrama de los chorros de combustible y oxidante a contraflujo, los cuales provocan la llama de difusión, se muestran en la figura 3.2, la zona de estudio, que es la zona donde se da la llama, se puede modelar mediante la aproximación de capa límite para un flujo a contracorriente con un plano de estancamiento, teniendo las siguientes ecuaciones de capa límite para continuidad, momento y energía:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = 0, \quad (3.1)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) \quad (3.2)$$

y

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) \simeq \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2, \quad (3.3)$$

donde ρ es la densidad, u y v son las velocidades en la dirección x e y respectivamente, μ es la viscosidad, c_p es la capacidad térmica a presión constante, λ es la conductividad térmica, T es la temperatura y t es el tiempo.

Para un flujo de estancamiento estacionario se tiene que $u = Gx$, donde G es sólo función de la coordenada transversal y . Por lo tanto, en la ecuación de continuidad (3.1) se llega a que,

$$\frac{\partial \rho v}{\partial y} + \rho G = 0, \quad (3.4)$$

la ecuación de la cantidad de movimiento en la dirección x toma la forma:

$$\rho G^2 + \rho v \frac{\partial G}{\partial y} = \frac{1}{x} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right)$$

para el flujo libre fuera de la capa límite se sabe que $p + \frac{1}{2} \rho u_\infty^2 = \text{cte}$, por lo que $\partial p / \partial x = -\rho u_\infty (\partial u / \partial x)_\infty = -x \rho_\infty a^2$ ya que $u_\infty = ax$, donde a es el gradiente de la velocidad en el lado del oxidante y es mejor conocido como la razón de estiramiento, $a = (\partial u / \partial x)_\infty$. Por lo tanto, la ecuación queda

$$\rho v \frac{\partial G}{\partial y} = \rho_\infty a^2 - \rho G^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial G}{\partial y} \right). \quad (3.5)$$

La ecuación de conservación de las especies químicas nos indica que la velocidad de producción de la especie i está dada por:

$$\rho \left(u \frac{\partial Y_i}{\partial y} + v \frac{\partial Y_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial \rho Y_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial j_i}{\partial y} \right) = \dot{m}$$

donde \dot{m} es la razón de producción de la especie i por unidad de masa, D_i es el coeficiente de intercambio de la especie i en la mezcla e Y_i es la fracción de masa de la especie i [28].

Utilizando la ley de Fick de difusión [28], entonces

$$j_i = D_i \frac{\partial \rho Y_i}{\partial y}$$

y dado que dentro de la zona de estudio $\partial / \partial x = 0$, por lo que la ecuación finalmente toma la forma,

$$\rho v \frac{dY_i}{dy} = \frac{d}{dy} \left(D_i \frac{d\rho Y_i}{dy} \right) + \dot{m}. \quad (3.6)$$

Para la ecuación de la energía se deben tomar en cuenta la energía debida a la formación de las especies por la reacción química y la energía generada por el intercambio de especies en el flujo de difusión, por lo que la ecuación queda de la forma:

$$\rho c_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 - \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i - \sum_{i=1}^n c_{pi} j_i \frac{\partial T}{\partial y}.$$

El término de disipación por efecto viscoso es despreciable comparado con los demás, por lo que simplificando se obtiene:

$$\rho c_p v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i - \sum_{i=1}^n c_{pi} j_i \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (3.7)$$

donde h_i es la entalpía específica de la especie i .

La fracción de mezcla Z se define como:

$$Z = \frac{\left(Y_c - \left(\frac{\xi}{\sigma} \right)_{est.} Y_o \right)_M - \left(Y_c - \left(\frac{\xi}{\sigma} \right)_{est.} Y_o \right)_A}{\left(Y_c - \left(\frac{\xi}{\sigma} \right)_{est.} Y_o \right)_C - \left(Y_c - \left(\frac{\xi}{\sigma} \right)_{est.} Y_o \right)_A}$$

y haciendo uso del teorema que dice: "Si ϕ_1 y ϕ_2 obedecen a idénticas ecuaciones diferenciales de segundo grado homogéneas, toda combinación lineal de estas, también obedece a una ecuación similar" [29]. Por lo tanto, como Y_c y Y_o obedecen a la ecuación (3.6), Z obedece a una ecuación similar sin término fuente (escalar conservativo) que es la ecuación de la fracción de mezcla, y se expresa tal que,

$$\rho v \frac{dZ}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dZ}{dy} \right). \quad (3.8)$$

3.2 Formulación para la solución numérica.

Específicamente para las llamas planas de difusión a contraflujo [1], con el combustible viniendo de $y = -\infty$ y el oxidante de $y = +\infty$, la solución numérica resulta de un sistema de ecuaciones unidimensionales en la dirección y . El sistema lo forman las ecuaciones siguientes,

Continuidad

$$\frac{\partial \rho v}{\partial y} + \rho G = 0, \quad (3.4)$$

Cantidad de movimiento

$$\rho v \frac{dG}{dy} = -\rho G^2 + P' + \frac{d}{dy} \left(\mu \frac{dG}{dy} \right) = 0, \quad (3.5)$$

Especies

$$\rho v \frac{dY_i}{dy} = \frac{dj_i}{dy} + \dot{m}_i \quad (3.6)$$

Energía

$$\rho v c_p \frac{dT}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\lambda \frac{dT}{dy} \right) - \sum_{i=1}^n h_i \dot{m}_i - \sum_{i=1}^n c_{pi} j_i \frac{dT}{dy} \quad (3.7)$$

Fracción de mezcla

$$\rho v \frac{dZ}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{dZ}{dy} \right) \quad (3.8)$$

El parámetro P' está definido por $P' = \rho_{\infty} a^2$ y en la ecuación para la fracción de mezcla, λ/c_p se calcula de manera local. El flujo de difusión j_i , se obtiene a partir de la velocidad de difusión V_i por,

$$j_i = \rho_i V_i = \rho Y_i V_i \quad (3.9)$$

y

$$V_i = v_i - v,$$

donde v_i es la velocidad relativa de la especie i , v es la velocidad promedio de la mezcla que esta definida por $v = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i / \sum_{i=1}^n \rho_i$, y $\rho_i = \rho Y_i$ es la densidad parcial. La razón de producción \dot{m}_i contiene la contribución de todas las reacciones,

$$\dot{m}_i = M_i \sum_{k=1}^r \nu_{ik} \omega_k \quad (3.10)$$

En la ecuación anterior, M_i que es el peso molecular de la especie i , ν_{ik} es el incremento en moles de la especie i en la reacción k y el grado de reacción ω_k esta dada por:

$$\omega_k = k_{ak}(T) \prod_{i=1}^n \left(\frac{\rho Y_i}{M_i} \right)^{c'_{ik}} - k_{pk}(T) \prod_{i=1}^n \left(\frac{\rho Y_i}{M_i} \right)^{c''_{ik}} \quad (3.11)$$

Los coeficientes estequiométricos c'_{ik} y c''_{ik} corresponden a aquellos de la reacción anterior y posterior para la especie i en la reacción k . Las constantes de equilibrio $k_{ak}(T)$ y $k_{pk}(T)$ se obtienen mediante:

$$k_k = A_k T^{\alpha_k} \exp \left(-\frac{E_k}{RT} \right), \quad (3.12)$$

donde A_k es el factor de frecuencia, α_k es el exponente de la temperatura y E_k es la energía de activación de la reacción k , estos tres parámetros son conocidos como los coeficiente cinéticos ya mencionados en los capítulos anteriores y que para el caso particular que se resuelve aquí, se encuentran en la tabla 1 del capítulo 2.

Las ecuaciones (3.4) a (3.12), son las que resuelve el código numérico RUN 1-DL [30], que se utilizó para obtener los resultados numéricos de esta llama a una atmósfera de presión.

3.3 Condiciones de frontera.

Las condiciones de frontera quedan definidas de la siguiente manera:

Para el lado del combustible:

$$G = a \sqrt{\frac{\rho_{\infty}}{\rho_{-\infty}}}; \quad (\text{cfc1})$$

$$Y_{CH_4} = Y_{CH_4\infty}; \quad Y_i = 0, i \neq CH_4; \quad (\text{cfc2})$$

$$Z = 1; \quad (\text{cfc3})$$

$$T = T_{-\infty} = 298K. \quad (\text{cfc4})$$

Para el lado del oxidante:

$$G = a; \quad (\text{cfo1})$$

$$\frac{u}{u_{\infty}} = 1; \quad (\text{cfo2})$$

$$Z = 0; \quad (\text{cfo3})$$

$$Y_{O_2} = Y_{O_2\infty}; \quad Y_i = 0, i \neq O_2, N_2; \quad (\text{cfo4})$$

$$Y_{N_2} = Y_{N_2};$$

$$T = T_{\infty} = 298K. \quad (\text{cfo5})$$

En este trabajo se plantean cinco llamas iguales en estructura pero distintas en lo que se refiere a condiciones de frontera. Como ya se mencionó en el capítulo 1, se estudia la formación de NO_x en una llama de difusión CH_4 - Aire, utilizando el mecanismo de la tabla 1 del capítulo 2, llama a la que se ha denominado F_{normal} , pero también se estudia el efecto que produce en la formación NO_x el agregar 5% de H_2O en el combustible (llama F_{w5f}), 5% de H_2O en el oxidante (llama F_{w5o}), 5% de argón en el combustible (llama F_{Ar5f}) y 5% de argón en el oxidante (llama F_{Ar5o}). El objetivo es comparar estos resultados con los obtenidos en la llama F_{normal} . Para todas las llamas se considera una razón de estiramiento de $100 s^{-1}$ ($a = 100$).

De lo anterior se entiende que las condiciones de frontera que cambian para cada llama son (cfc2) y (cfo4) debido a que cambia la fracción de las especies, y (cfc1) debido al cambio en la densidad de la mezcla, la cual es calculada por el código. Entonces para la llama F_{normal} las condiciones de frontera quedan :

$$Y_{CH_4\infty} = 1; Y_i = 0, i \neq CH_4; \quad (cfc2)$$

y

$$Y_{O_2\infty} = 0.21; Y_i = 0, i \neq O_2, N_2; \quad (cfo4)$$

$$Y_{N_2} = 0.79.$$

Y para las demás llamas las condiciones de frontera que cambian son, para F_{w5f} :

$$Y_{CH_4\infty} = 0.95; Y_i = 0, i \neq CH_4, H_2O; \quad (cfc2_{w5f})$$

$$Y_{H_2O} = 0.05;$$

para F_{w5o} :

$$Y_{O_2\infty} = 0.1995; Y_i = 0, i \neq O_2, N_2, H_2O; \quad (cfo4_{w5o})$$

$$Y_{N_2} = 0.7505;$$

$$Y_{H_2O} = 0.05;$$

para F_{Ar5f} :

$$Y_{CH_4\infty} = 0.95; Y_i = 0, i \neq CH_4, Ar; \quad (cfc2_{Ar5f})$$

$$Y_{Ar} = 0.05;$$

y finalmente para F_{Ar5o} :

$$Y_{O_2\infty} = 0.1995; Y_i = 0, i \neq O_2, N_2, Ar; \quad (cfo4_{Ar5o})$$

$$Y_{N_2} = 0.7505;$$

$$Y_{Ar} = 0.05.$$

Todas las demás condiciones permanecen sin cambio.

Capítulo 4

Resultados y conclusiones.

4.1 Estructura de las llamas.

En el análisis de la estructura de las llamas de difusión es conveniente, y muy común, utilizar la fracción de mezcla Z como variable independiente.

En las figuras 4.1 a 4.4, se muestran los resultados obtenidos para la llama F_{normal} . En la figura 4.5 se muestra la estructura de la misma y en las figuras 4.7 a 4.10 la de las llamas $F_{\omega 50}$, $F_{\omega 5f}$, F_{Ar50} y F_{Ar5f} respectivamente, se muestran también la zona de consumo de oxígeno y de formación de radicales y la zona de consumo de combustible.

La figura 4.6 muestra la estructura de la llama $F_{Zeldovich}$, en la cual se utiliza las mismas condiciones de frontera de la llama F_{normal} , $T_{\infty, -\infty} = 298 \text{ K}$, $Y_{O_2, \infty} = 0.21$, $Y_{CH_4, \infty} = 1$, pero sólo se toma en cuenta para la formación de NO_x el mecanismo de Zeldovich, despreciando así el "prompt NO". Comparando las figuras 4.5 y 4.6 observamos que la diferencia en la estructura de estas dos llamas, es un desfaseamiento de las zonas de producción y consumo, dándose dichas zonas en la estructura de $F_{Zeldovich}$ a menores fracciones de mezcla.

La figura 4.7 muestra la estructura de la llama $F_{\omega 50}$ que al ser comparada con la estructura de la figura 4.5, se observa que la zona de consumo de oxígeno y de producción de radicales aumenta considerablemente hasta una fracción de mezcla mayor que la mostrada por la figura 4.5, a diferencia de ésta, la zona de consumo de combustible se ve un poco disminuida. En la estructura de la llama $F_{\omega 5f}$, que se muestra en la figura 4.8, se observa que el crecimiento en la zona de consumo de oxígeno es del mismo orden que en la llama $F_{\omega 50}$, así también es del mismo orden la pequeña disminución en la zona de consumo de

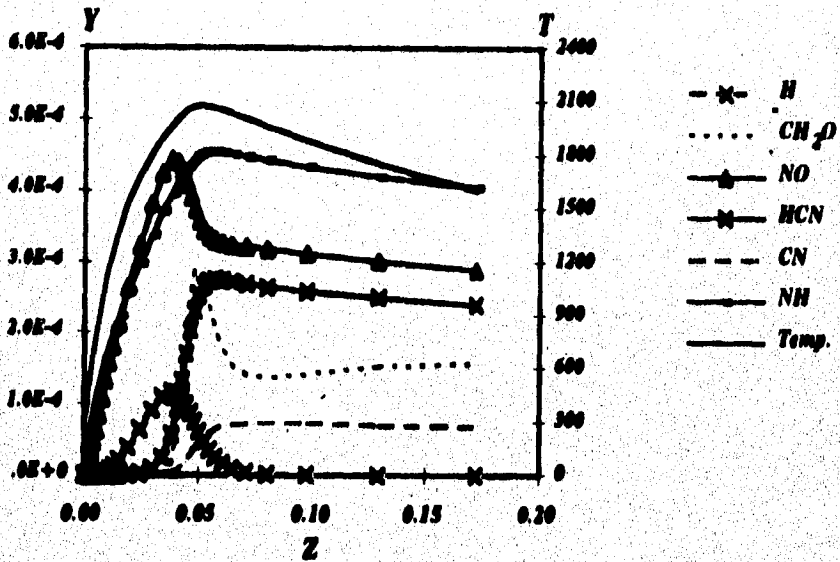


Figura 4.1: Resultados de temperatura y fracción de masa obtenidos para la llama F_{normal} .

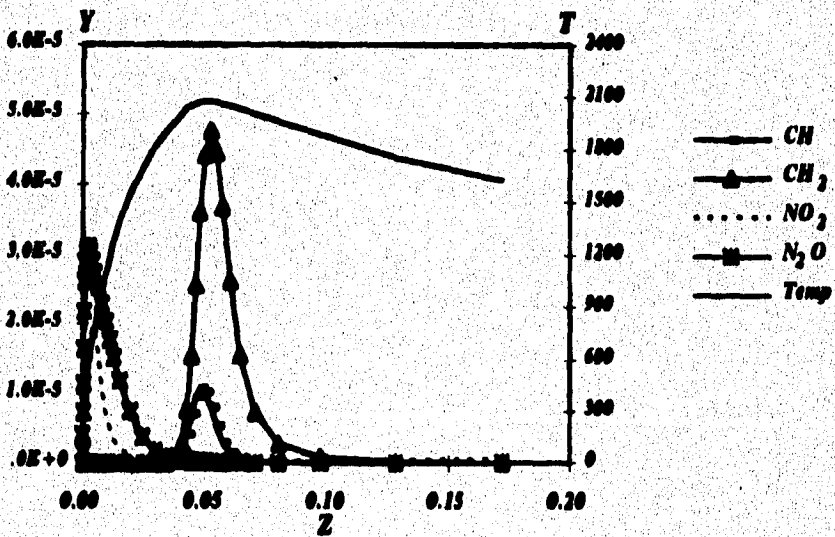


Figura 4.2: Resultados de temperatura y fracción de masa para la llama F_{normal} .

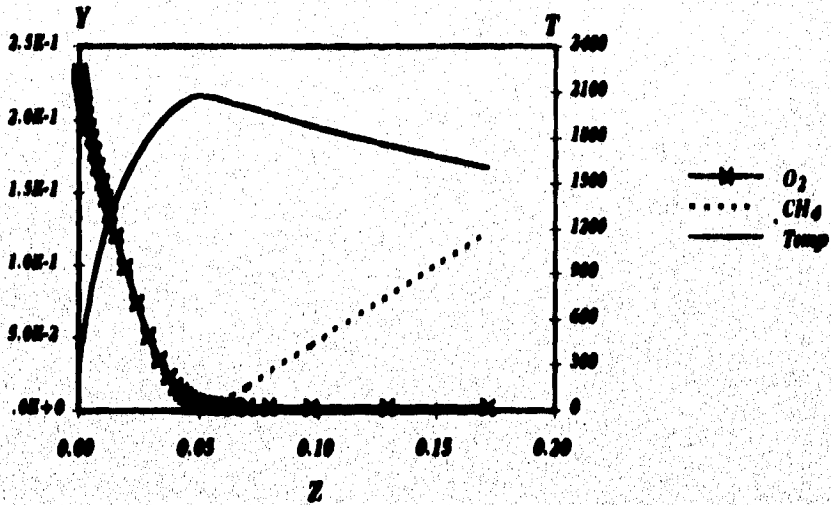


Figura 4.3: Resultados de temperatura y fracción de masa para la llama F_{normal} .

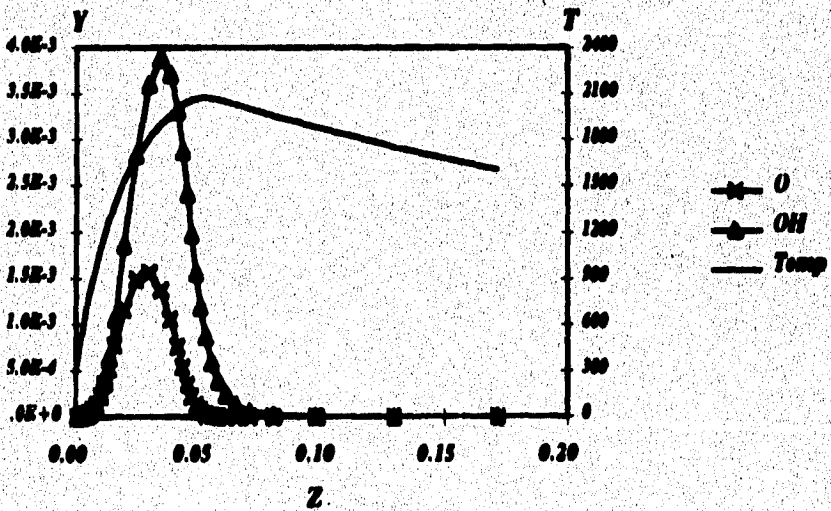


Figura 4.4: Resultados de temperatura y fracción de masa para la llama F_{normal} .

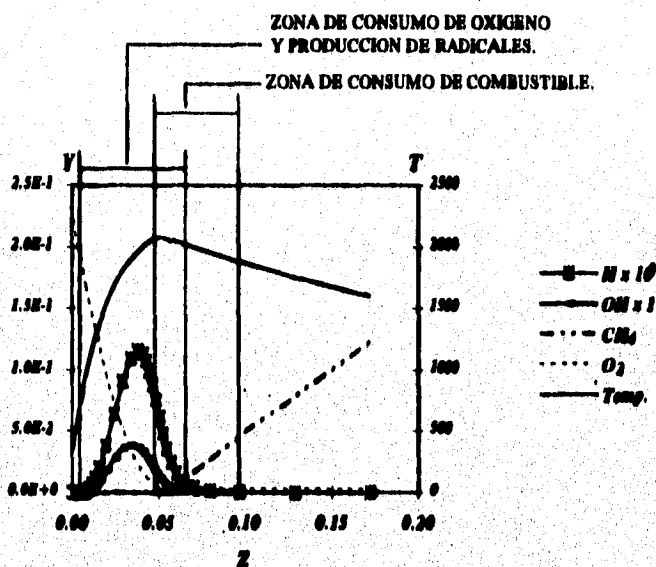


Figura 4.5: Estructura de la llama F_{normal} , donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

combustible. El crecimiento registrado es debido al agua agregada ya que ésta también genera radicales aumentando la zona de formación de éstos.

La estructura de la llama F_{Ar50} (Fig. 4.8) y F_{Ar5f} (Fig.4.9) registraron un crecimiento en las dos zonas pero que comparadas con el de las llamas F_{w50} y F_{w5f} resultan despreciables y son debidos posiblemente a la variación de la temperatura.

4.2 Comparaciones respecto a la formación de NO_x .

4.2.1 Importancia del mecanismo "prompt NO".

En la mayoría de los trabajos sobre llamas Metano-Aire, el único mecanismo que se considera para la formación de NO_x es el de Zeldovich, que como se explica en el capítulo 2 depende fuertemente de la temperatura, sin embargo los resultados que se muestran a continuación revelan que el mecanismo de Zeldovich es insuficiente para obtener un predicción confiable de la formación de NO_x , por ello la necesidad de utilizar además el mecanismo "prompt NO" que depende de los radicales que se forman al consumirse el CH_4 .

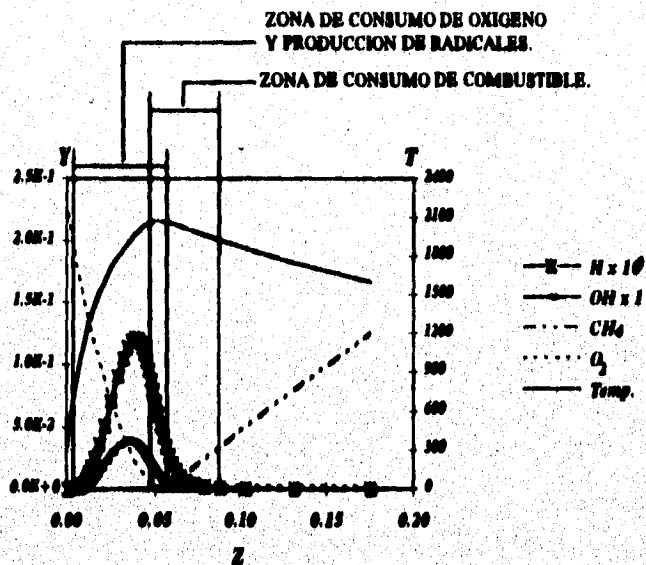


Figura 4.6: Estructura de la llama $F_{seldovich}$, donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

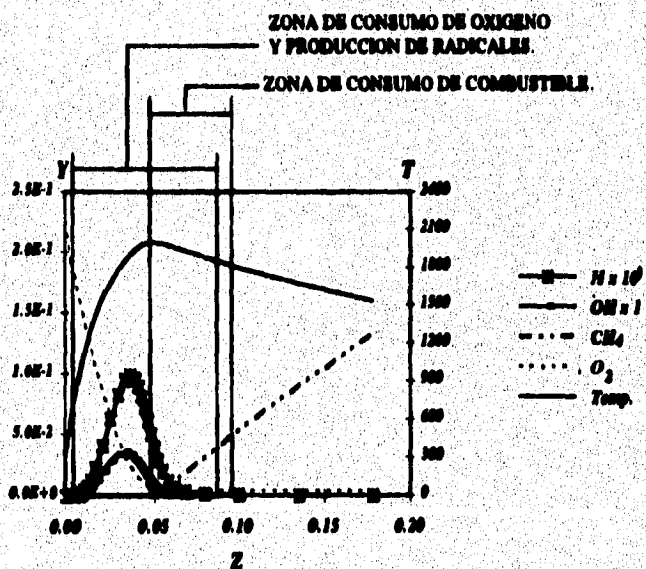


Figura 4.7: estructura de la llama F_{w50} , donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

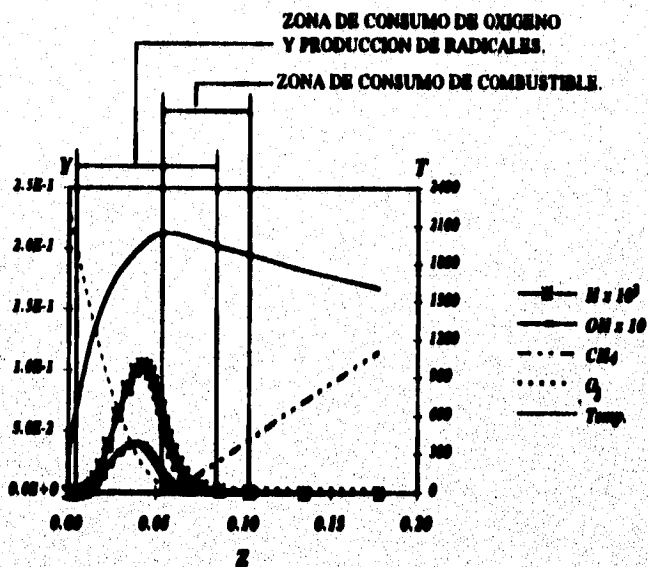


Figura 4.8: Estructura de la llama F_{ws} , donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

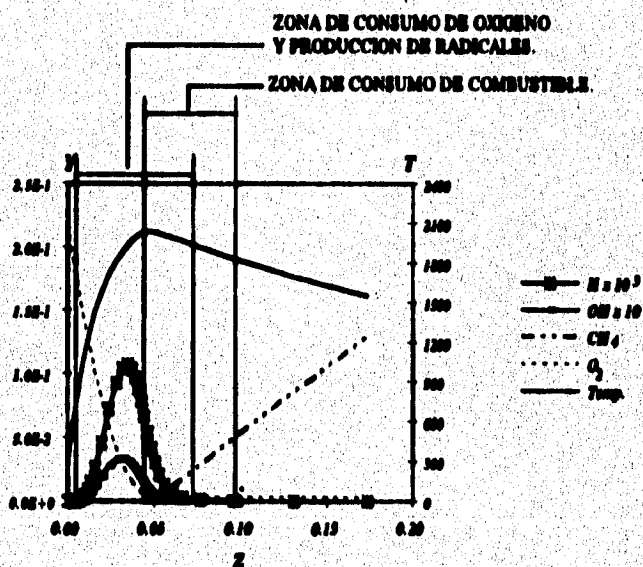


Figura 4.9: Estructura de la llama F_{A+50} donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

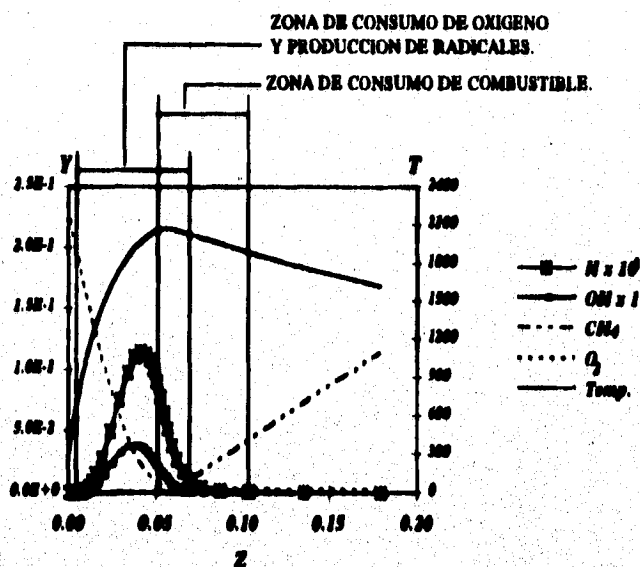


Figura 4.10: Estructura de la llama F_{Ar5} , donde se muestran temperatura y zonas de producción y consumo.

Para mostrar la importancia del mecanismo "prompt NO" se comparan los resultados obtenidos en la llama F_{normal} y en la llama $F_{zeldovich}$. Como se indica en las ecuaciones (N22), (N20) y (N21) del capítulo 2, los radicales OH y O son predominantes en el mecanismo de Zeldovich, así como también las altas temperaturas debido a la energía de activación de la reacción iniciadora. La figura 4.11 nos muestra los resultados obtenidos para el NO y la temperatura en las llamas F_{normal} y $F_{zeldovich}$, como se puede observar la temperatura es prácticamente la misma en los dos casos pero se registra una fracción de masa mayor en el caso de la llama F_{normal} del orden de 10^2 , esto demuestra que la mayor parte del NO generado es debido al "prompt NO" y no se da en la zona de máxima temperatura como en el caso de la llama $F_{zeldovich}$. En la figura 4.12 se observa que la producción de NO_2 totalmente debida al "prompt NO" y se da a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo si observamos las figuras 4.13 y 4.14 donde se muestran los resultados obtenidos en las llamas F_{normal} y $F_{zeldovich}$ para la fracción de masa de OH y O además de las temperaturas, factores predominantes para el mecanismo de Zeldovich, encontramos que la variación para fines prácticos es nula, de ello se entiende que para obtener mejores resultados de la formación de NO_x es necesario utilizar ambos mecanismos.

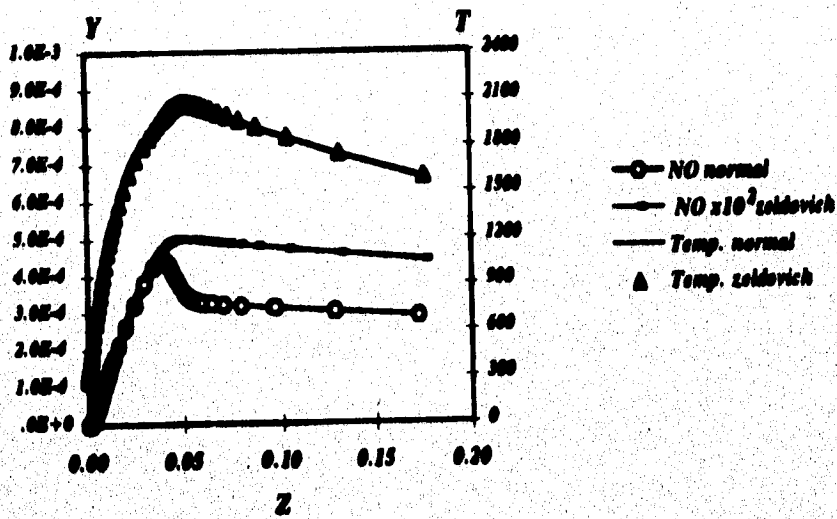


Figura 4.11: Comparación de la producción de NO entre la llama F_{normal} y la llama $F_{zeldovich}$.

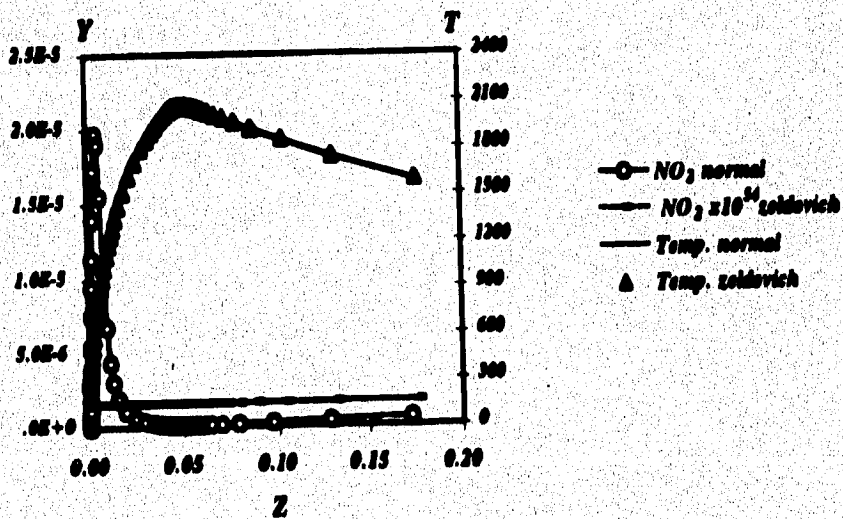


Figura 4.12: Comparación de la producción de NO₂ entre la llama F_{normal} y la llama $F_{zeldovich}$.

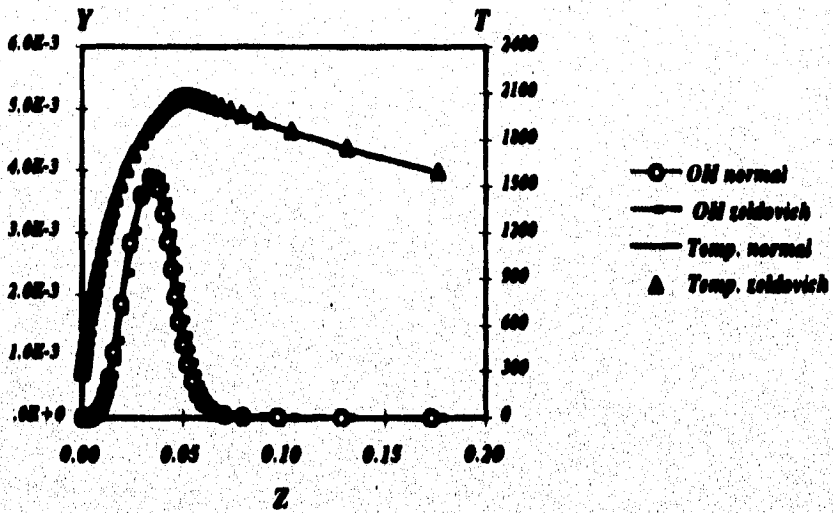


Figura 4.13: Comparación de la producción de OH entre la llama F_{normal} y la llama $F_{zeldovich}$.

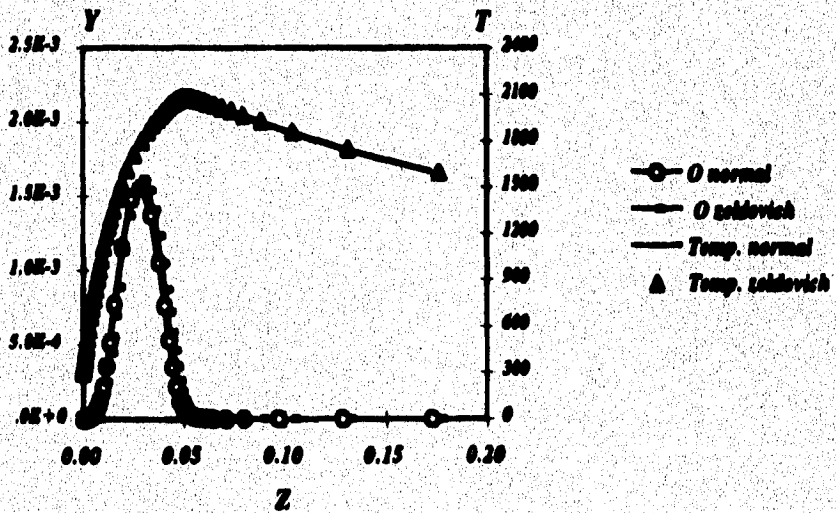


Figura 4.14: Comparación de la producción de O entre la llama F_{normal} y la llama $F_{zeldovich}$.

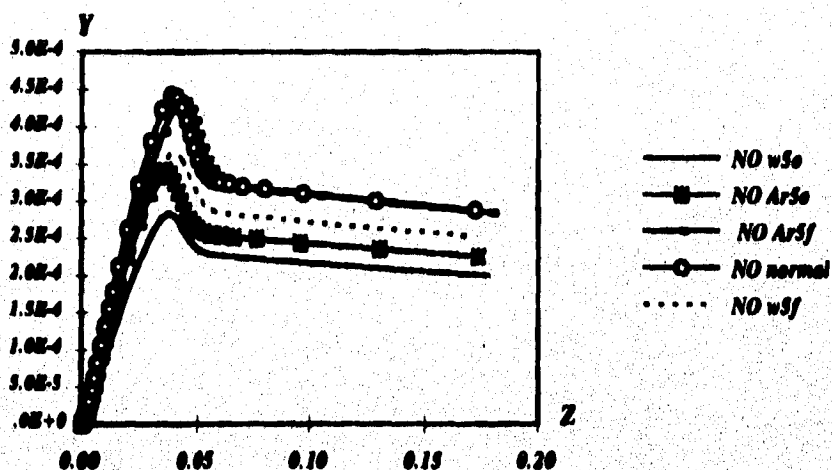


Figura 4.15: Comparación de la producción de NO entre las llamas F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

4.2.2 Efectos de agregar H_2O y Ar .

Al agregar otro compuesto a la llama se esperan cambios térmicos y cambios cinéticos. En el caso del agua se registran ambos cambios. Esto se puede ver en el cambio de la estructura de la llama (Fig. 4.7 y fig. 4.8), ya que hay una mayor zona de formación de radicales. En el caso de agregar argón se espera un cambio netamente térmico ya que entra en la llama como compuesto inerte y sólo roba energía al calentarse. Al observar las figura 4.15 donde se muestran los resultados obtenidos en las llamas F_{normal} , F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} y F_{Ar5f} para el NO , las fracciones de masa más bajas se registran en las llamas F_{w5o} y F_{Ar5o} , lo cual indica que agregar el compuesto extra del lado del combustible no resulta provechoso. En los resultados obtenidos en las llamas para el NO_2 (Fig. 4.16) se confirma lo antes expuesto.

Si se observa la figura 4.17 donde se muestran las máximas temperaturas obtenidas en las cinco llamas, se antoja pensar que la disminución en la formación de NO_x depende solamente de la temperatura, lo cual también se observa en las figuras 4.18 a 4.21, en las cuales se muestran los resultados obtenidos para los radicales que influyen tanto en el mecanismo de Zeldovich (OH y O) como para el mecanismo "prompt NO " (CH y HCN), y donde también se registra disminución en la fracción de masa de éstos en proporción al

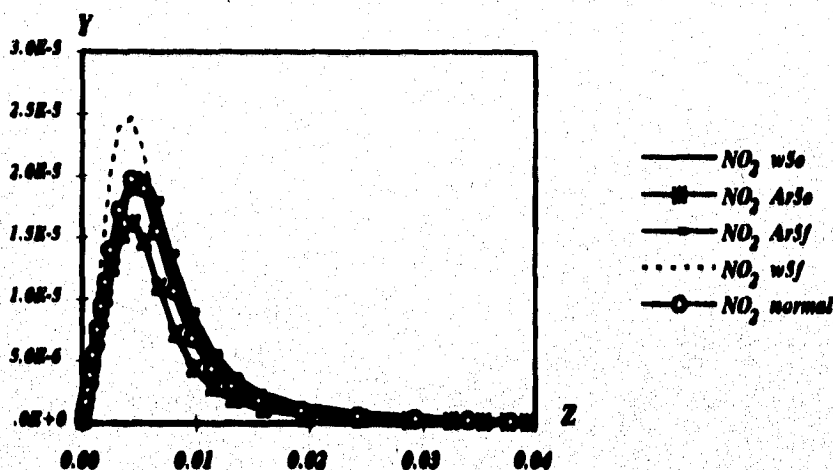


Figura 4.16: Comparación de la producción de NO_2 entre las llamas F_{w3e} , F_{w5f} , F_{Ar5e} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

cambio en la temperatura.

Pero si se realiza una comparación entre las llamas F_{normal} y la llama F_{w3e} , que es la que registra la mayor disminución de NO_x , respecto a los radicales que inician el mecanismo "prompt NO" se observa en la figura 4.22 (donde se gráfica la máxima concentración de CH ,en función del grado de estiramiento, respecto la temperatura), que a las misma temperatura la fracción de masa de CH es menor siendo esta diferencia más pequeña conforme se aumenta la razón de estiramiento, observándose en la figura 4.23 (en la cual se gráfica la misma concentración de HCN de la misma forma que en la figura 4.22 para el CH) un comportamiento similar pero la magnitud de la diferencias es menor, por lo tanto sí existe un pequeño cambio en la generación de los radicales que inician el "prompt NO" debido a efectos de cinética química. Pero al observar la figura 4.24, que es similar a la 4.23 y la 4.22 pero para el NO , se observa que la generación de NO_x no varía aunque disminuyan los radicales que inician el "prompt NO" y sin embargo para altas razones de estiramiento se produce más NO_x . Esto puede ser debido a que a esas temperaturas las reacciones que consumen a los NO_x son menos importantes. Las condiciones de extinción para las dos llamas antes discutidas se encuentran en la figura 4.25.

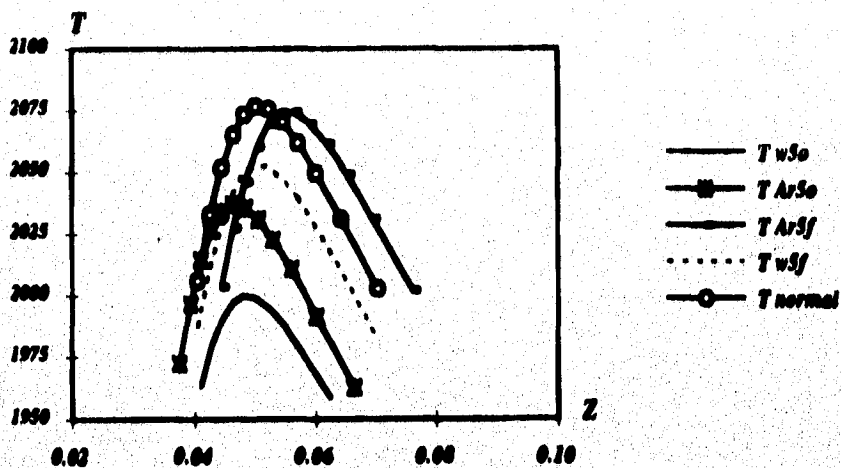


Figura 4.17: Comparación de la temperatura máxima entre las llamas F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

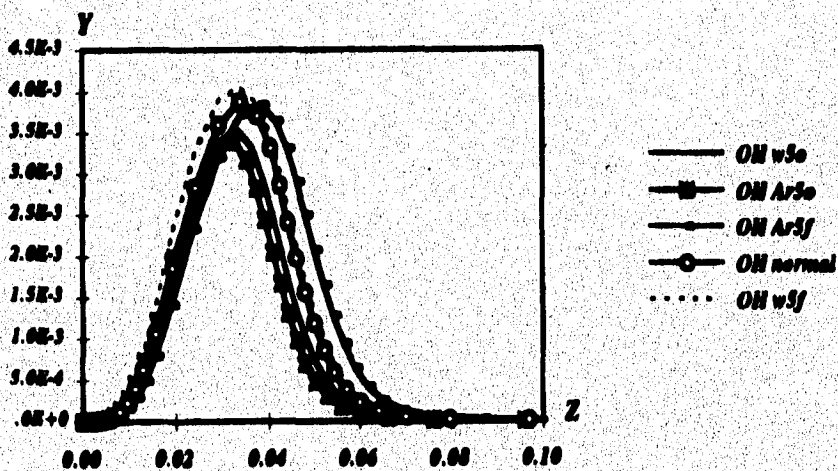


Figura 4.18: Comparación de la producción de OH entre las llamas F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

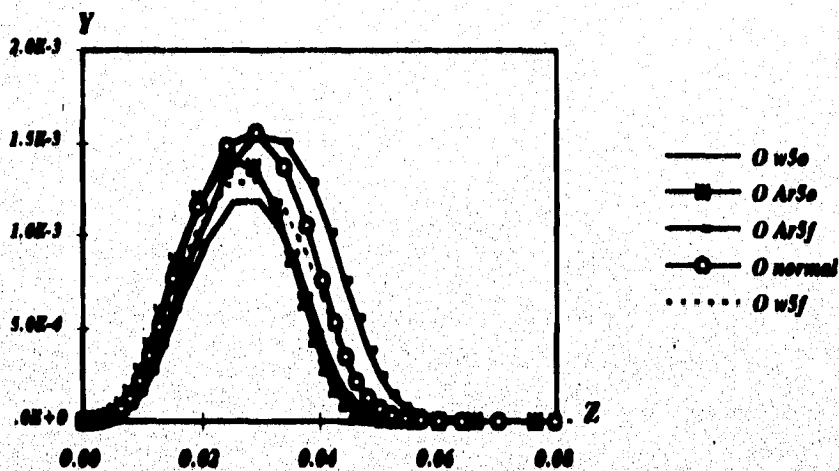


Figura 4.19: Comparación de la producción de O entre las llamas F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

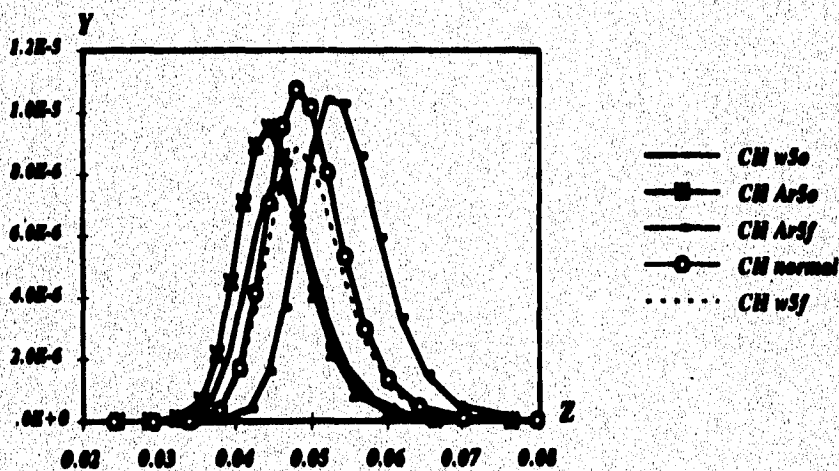


Figura 4.20: Comparación de la producción de CH entre las llamas F_{w5o} , F_{w5f} , F_{Ar5o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

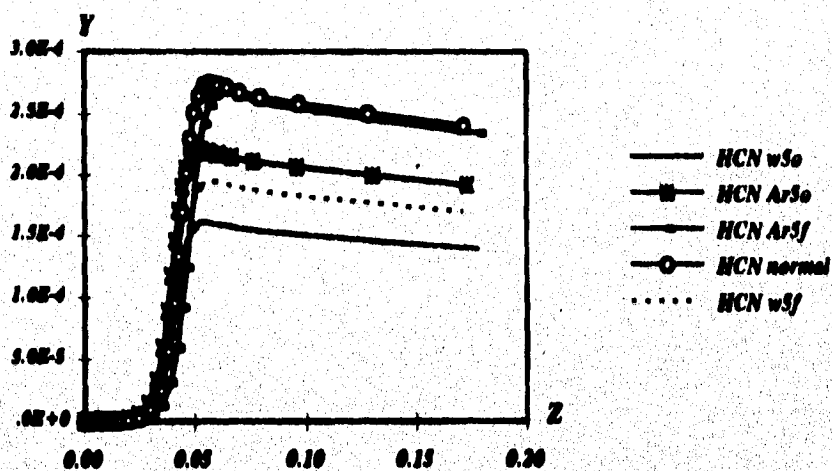


Figura 4.21: Comparación de la producción de HCN entre las llamas F_{w3o} , F_{w5f} , F_{Ar3o} , F_{Ar5f} y F_{normal} .

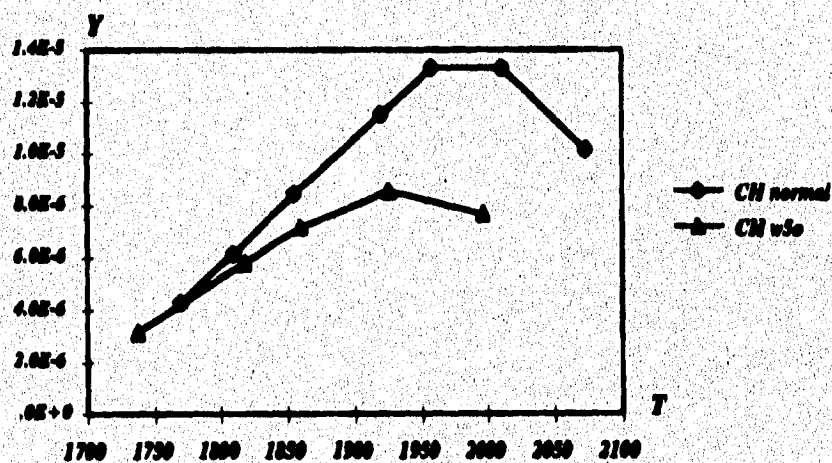


Figura 4.22: Variación de la fracción de masa de CH en función de la razón de estiramiento con respecto a la temperatura.

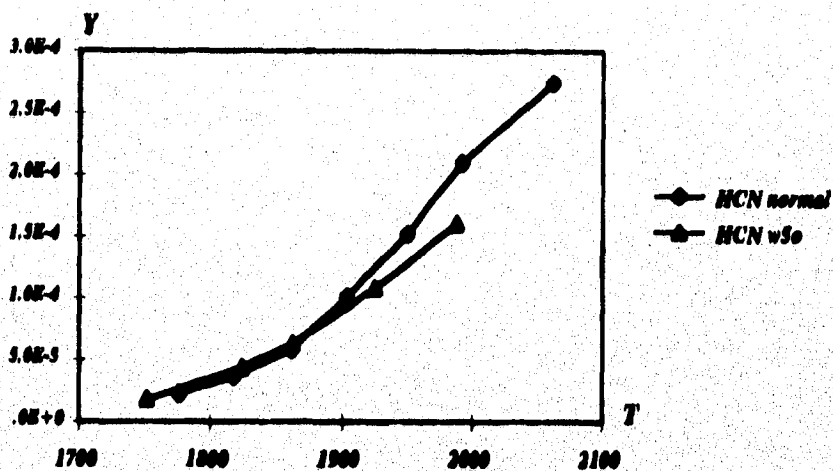


Figura 4.23: Variación de la fracción de masa de HCN en función de la razón de estiramiento con respecto a la temperatura.

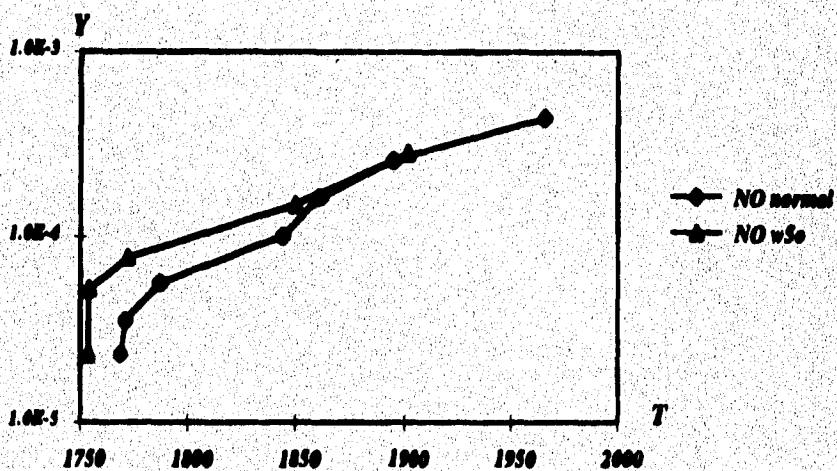


Figura 4.24: Variación de la fracción de masa de NO en función de la razón de estiramiento con respecto a la temperatura.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

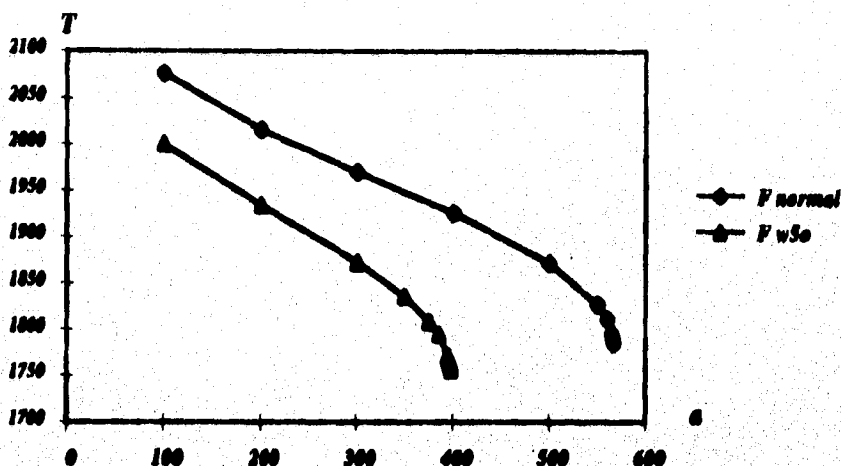


Figura 4.25: Variación de la temperatura máxima con respecto al grado estiramiento hasta la extinción.

4.3 Conclusiones.

La conclusión más importante de este trabajo es la relacionada con el hecho de que el mecanismo de Zeldovich (térmico), no es tan importante como se creía, no así el mecanismo "prompt NO" que resultó ser de mayor importancia y que en muchos trabajos no se toma en cuenta.

El agregar argón a la llama muestra que es posible reducir la generación de NO_x al bajar la temperatura, pero nos es una disminución importante. Al agregar agua se consigue además de reducir la temperatura, reducir por efectos del cambio en la cinética química los radicales que inician al mecanismo "prompt NO", sin embargo ésta disminución en los radicales no ayuda a detener la generación de NO_x y la disminución en ésta resulta ser sólo por el efecto de la temperatura.

Aún queda mucho que hacer en lo que se refiere a estudiar métodos para reducir la emisión de los óxidos de nitrógeno, por ejemplo, buscar compuestos que modifiquen la cinética química de las llamas logrando una disminución en las emisiones, además de estudios más completos de los mecanismos de producción de NO_x para identificar mejor tanto las reacciones iniciadoras como los radicales que involucran.

Referencias

- [1] *Lecture Notes in Physics* m15. N. Peters, B. Rogg (Eds.) Springer Verlag (1993).
- [2] Peters, N., Kee, R.J., *Combustion and Flame* 68, pp. 17-29. (1987).
- [3] Miller, J.A. and Bowman, C. T., *Prog. Energy Combust. Sci.* 15, pp. 287-338. (1989).
- [4] Miller, J. A., Branch, M. C., McLean, W. J., Chandler, D. W., Smooke, M. D. and Kee, R. J., 20th Symp. (Int.) Combust., pp. 673-684, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1985).
- [5] Miller, J. A., Parrish, C. and Brown, N. J., *Phys. Chem.* 90, 3339. (1986).
- [6] Miller, J.A., Kee, R.J., Smooke, M. D. and Grcar, J.F., "The Computation of the Structure and Extinction Limits of a Methane-Air Stagnation Point Diffusion Flame", Paper WSS/CI84-20, The Combustion Institute, Western States Section. (april 1984).
- [7] Drake, M. C. and Blint, R. J., *Combustion and Flame* 83, pp. 185-203. (1991).
- [8] Morley, C. *Combust. Flame* 27, 189. (1976).
- [9] Morley, C. 18yh Symp. (Int.) Combust., pp. 23-32, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1981).
- [10] Blauwens, J., Smets, B. and Peeters, J. 16th Symp. (Int.) Combust., pp. 1055-1064, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1977).
- [11] Myerson, A. L., Taylor, F.R. and Faunce, B. G., 6th Symp. (Int.) Combust., pp. 154-163, Reinhold, NY. (1957).
- [12] Myerson, A. L., 15th Symp. (Int.) Combust., pp. 1085-1092, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1975).

- [13] Sanders, W. A., Lin, C. Y. and Lin, M. C., *Combust. Sci. Technol.* 51, 103. (1987).
- [14] Dixon-Lewis, G., David, T., Gaskell, P.H., Fukutani, S., Jinno, H.; Miller, J.A., Kee, R.T., Smooke, M.D., Peters, N., Effelsberg, E., Warnatz, J., and Behrendt, F., 20th Symp. (Int.) Combust., pp. 1893-1904, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1984).
- [15] Berman, M. R. and Lin, M. C., *J. Phys. Chem.* 87, 3933. (1983).
- [16] White, A. R. and Phillips, L. F., *Chem. Phys. Lett.* 98, 590. (1983).
- [17] Perry, R.A. and Melius, C. F. 20th Symp. (Int.) Combust., pp. 639-646, The Combustion Institute, Pittsburgh.
- [18] Axworthy, A. E. and Dayan, V. H., *Combust. Symp.*, September (1977).
- [19] Treviño, C. and Williams, F.K. *Progress in Astronautics and Aeronautics* 113, AIAA Washington DC. (1988).
- [20] Haynes, B. S., *Combust. Flame* 28,113. (1977).
- [21] Fenimore, C. P., 17th Symp. (Int.) Combust., pp. 919-927, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1979).
- [22] Wendt, J. O. L., Sterling, C. V. and Matovich, M.A., 14th Symp. (Int.) Combust., pp. 897-904, The Combustion Institute. (1973).
- [23] Song, Y. H., Blair, D. W., Siminski, V. J. and Bartok, W., 18th Symp. (Int.) Combust., pp. 53-63, The Combustion Institute, Pittsburgh. (1981).
- [24] Bilger, R.W., *Second Workshop on Modelling of Chemical Reaction Systems, Heidelberg FRG.* (1986).
- [25] Puri, I.K. and Seshadri, *Combustion and Flame* 65, pp. 137-150. (1986).
- [26] Williams, F.A., *Recent Advances in Aerospace Sciences*, pp. 415-422. C. Gasci, Plenum Press, New York. (1985).
- [27] Behrendt, F., Warnatz, J., *Joint Meeting of the British and the French Section of the Combustion Institute*, pp. 25-28, Rouen. (April 1989).
- [28] Kuo, Kenneth K. "Principles of Combustion". Wiley-Interscience.

- [29] Spalding, D. B., "Combustión y Transferencia de Masa". CECSA.
- [30] Rogg, B., "RUN-1DL: The Cambridge Universal Laminar Flame Code". University of Cambridge, Department of Engineering.