

# 67.30 Combustión

## 1<sup>ra</sup> Parte



**Dr. Ing. E. Brizuela – Dra. Ing. S. D. Romano**

**Departamento de Ingeniería Mecánica y Naval**

**Facultad de Ingeniería, UBA**

**Año 2003**

## INDICE

### **Introducción a la materia**

1. Naturaleza del tema	1
2. Estudio de la combustión	2
3. Algunos sistemas prácticos de la combustión	3
3. 1. Quemadores de gas	3
3. 2. Quemadores con rotación	4
3. 3. Motor de combustión interna ciclo Otto	5
3. 4. Motor Diesel	6
3. 5. Turbina de gas	7
3. 6. Horno industrial	8
3. 7. Caldera a polvo de carbón	9
3. 8. Sistemas de control de incendio	10
3. 9. Incendio de combustibles derramados	10

### **Unidad I: Conceptos fundamentales**

1. 1. Definición de reacción de combustión	12
1. 2. Clasificación de combustibles	12
1. 3. Conceptos básicos	12
1. 4. Propiedades de los combustibles	14
1. 4. 1. Composición	15
1. 4. 2. Poder calorífico	17
1. 4. 3. Viscosidad	17
1. 4. 4. Densidad	18
1. 4. 5. Límite de inflamabilidad	19
1. 4. 6. Punto de inflamación o temperatura de ignición	21
1. 4. 7. Temperatura de combustión	21
1. 4. 8. Contenido de azufre	21
1. 5. Distintos tipos de combustión	22
1. 5. 1. Combustión completa	22
1. 5. 2. Combustión incompleta	22

1. 5. 3. Combustión teórica o estequiométrica	22
1. 5. 4. Combustión con exceso de aire	23
1. 5. 5. Combustión con defecto de aire	23
<b>Unidad II: Análisis de la combustión completa e incompleta</b>	
2. 1. Aire	24
2. 2. Reacciones químicas	25
2. 3. Mezclas de gases	26
2. 3. 1. Composición fraccional	26
2. 3. 2. Escalares conservados y fracción de mezcla	27
2. 4. Productos de Combustión	30
2. 4. 1. Casos de combustión técnica	30
2. 5. Combustión completa	31
2. 5. 1. Reacción general	31
2. 5. 2. Problema 1: Combustión sin exceso de aire	31
2. 5. 3. Utilización del programa Combust	34
2. 5. 4. Problema 2: Combustión con exceso de aire	37
2. 6. Combustión con cenizas	37
2. 6. 1. Estequiometría	37
2. 6. 2. Problema 3: Combustión de un combustible líquido	38
2. 7. Combustión incompleta	39
2. 8. Combustión de Ostwald	39
2. 8. 1. Planteo general	39
2. 8. 2. Diagrama de Grebbel	40
2. 8. 3. Diagrama de Ostwald	41
2. 8. 4. Problema 4: Combustión de Ostwald	43
2. 8. 5. Utilización del Programa Comin, opción Ostwald	44
2. 9. Combustión de Kissel	45
2. 9. 1. Planteo general	45
2. 9. 2. Problema 5: Combustión de Kissel	47

2. 9. 3. Utilización del Programa Comin, opción Kissel	48
<b>Unidad III: Termoquímica.</b>	
3. 1. Calores estándar de formación	51
3. 2. Leyes termoquímicas	52
3. 3. Calor de reacción	54
3. 4. Cálculo aproximado de la temperatura adiabática de llama	59
3. 5. Ecuación de entalpía	59
<b>Unidad IV: Cinética química</b>	
4. 1. Velocidad de reacción	63
4. 2. Orden de reacción	64
4. 3. Constante de velocidad	67
4. 4. Análisis de los datos cinéticos	67
4. 5. Método de integración	68
4. 5. 1. Cinéticas de primer orden	68
4. 5. 2. Cinéticas de segundo orden	70
4. 5. 3. Cinéticas de orden $n$	72
4. 6. Método diferencial	73
4. 7. Comparación de ambos métodos	75
<b>Unidad V: Teoría de llamas</b>	
5. 1. Reacciones de combustión	76
5. 1. 1. Clasificación	76
5. 1. 2. Diferencias	76
5. 2. Clasificación de llamas	77
5. 3. Llamas laminares	78
5. 3. 1. Llamas laminares de difusión	78
5. 3. 1. 1. Mezclado en chorros laminares	79
5. 3. 1. 2. Llamas laminares de difusión de chorro redondo	82
5. 3. 2. Llamas laminares premezcladas	86
5. 3. 2. 1. Introducción	86

5. 3. 2. 2. Estructura y mecanismo de la llama	87
5. 3. 2. 3. Velocidad de llama	89
5. 3. 2. 4. Aerodinámica de la llama	92
5. 4. Llamas turbulentas	94
5. 4. 1. Llamas turbulentas de difusión	94
5. 4. 1. 1. Mezclado de chorros turbulentos	94
5. 4. 1. 1. 1. Introducción	94
5. 4. 1. 1. 2. Estructura de la turbulencia	94
5. 4. 1. 1. 3. Predicción de propiedades promedio	98
5. 4. 1. 2. Llamas de difusión turbulentas	99
5. 4. 1. 2. 1. Teoría del escalar conservado en qca. rápida	99
5. 4. 1. 2. 2. Aplicación al diseño de combustores	103
5. 4. 2. Llamas turbulentas premezcladas	105
5. 4. 2. 1. Introducción	105
5. 4. 2. 2. Llamas estacionarias no confinadas	106
5. 4. 2. 3. Llamas estacionarias confinadas	110
5. 4. 2. 4. Llamas no estacionarias	112

## Bibliografía

- “La Combustión, teoría y aplicaciones”, Giuliano Salvi. Editorial Dossat S.A., 1968.
- “Procesos de Combustión en Motores de Combustion Interna”, L. Lichty, McGraw Hill.
- “Teoría de los Motores Térmicos”, Martínez de Vedia y Martínez, CEI La Línea Recta, 1989.
- “Calderas, tipos, características y funciones”, Carl Shield, Compañía Editorial Continental (Biblioteca FIUBA: P17147).
- “Steam, its generation and use”, Bacock & Wilcox, USA, 1978.
- “La Combustión”. A. L. Miranda Barreras, R. O. Pujol. Ediciones Ceac, 1996.
- “Manual del Ingeniero Químico”. Perry and Chilton.
- “Elementos de Química – Física”, S. Glasstone, D. Lewis, Editorial El Ateneo, 1983.
- “Principles of Combustion”. K. K. Kuo. J. Wiley & Sons, 1986.
- “Combustion Theory”, F. A. Williams, Addison Wesley, 1985.
- “Combustion, Flames and Explosions of Gases”, B. Lewis and G. Von Elbe, Academic Press, 1987.
- “Combustion and Mass Transfer”, D. B. Spalding, Pergamon, 1979.
- “Combustion Fundamentals”, R. A. Strehlow, McGraw Hill, 1984.

## INTRODUCCION

### 1. Naturaleza del tema

El proceso de combustión es probablemente, de todos los procesos químicos, el más importante, puesto que en él se basa la civilización actual. La diferencia fundamental entre el hombre civilizado y el primitivo es el consumo de energía. Mientras que el hombre primitivo consumía muy poca energía por persona y por día (alimentos, leña), el hombre civilizado consume una enorme cantidad, ya sea directamente (energía eléctrica, combustible) o indirectamente (plásticos, papel, comunicaciones, vivienda, vestido, etc.). Los consumos de energía del hombre actual se pueden agrupar en dos formas básicas: energía eléctrica para la producción de bienes o servicios (producida mayoritariamente por combustión de combustibles fósiles) y energía química para el transporte (aprovechada por un proceso de combustión).

Sin embargo, el tema combustión es mucho más amplio. El quemado bajo control de combustibles en calderas de vapor, o para calentar aire, o para procesos metalúrgicos, en motores para producir empuje o potencia, en incineradores para destruir residuos, son ejemplos de combustión. Pero también es combustión el quemado fuera de control de materiales combustibles en los casos de explosiones de gases y polvos (silos), y en incendios de bosques, edificios y combustibles líquidos derramados (accidentes).

La variedad de combustibles propiamente dichos y de materiales combustibles es muy amplia. Podemos citar:

- Madera
- Carbón de leña y de piedra
- Desechos de agricultura
- Nafta, diesel oil, fuel oil, kerosene
- Alcoholes, solventes
- Gas natural, gas licuado de petróleo, gas de agua
- Polvo de cereales, pasto, ramas, leña
- Materiales celulósicos
- Polímeros
- Materiales de construcción, muebles

Entre los combustibles más exóticos podemos citar metales (magnesio, titanio,

aluminio) y no metales (boro) y muchos compuestos sumamente complejos (combustibles de cohetes, explosivos).

El oxidante es normalmente aire, pero incluso así puede no ser aire puro (postquemadores, incineradores). También puede ser un gas viciado enriquecido con oxígeno (incineradores). Como oxidantes más exóticos se puede utilizar oxígeno puro (cohetes), ácido nítrico fumante, peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), perclorato de potasio, flúor, etc.

El desarrollo de calor y la emisión de luz, son las características que distinguen a la combustión de otras reacciones químicas. Pero más significativo como indicador de combustión es la asociación directa que existe entre la generación de calor y los flujos de combustible, oxidante y productos de combustión. El acople entre estas variables es lo que define un problema de combustión. Por lo tanto, la práctica de este tema requiere sólidas bases en termodinámica, mecánica de los fluidos, transferencia de calor (en todas sus manifestaciones), transferencia de masa y cinética química. La combustión es una disciplina que requiere un alto grado de conocimiento y dedicación.

Por otra parte, la sociedad incrementa constantemente su demanda de energía, y, al mismo tiempo, exige mayor eficiencia y menor daño al medio ambiente en la producción de esa energía. Es así que existe una demanda creciente de ingenieros y científicos capaces de comprender, controlar y mejorar los procesos de combustión.

## **2. Estudio de la combustión**

Como en toda área de las ciencias naturales existen estudios teóricos y experimentales sobre el tema combustión.

Comenzando por el primero, una grave dificultad es que en la mayoría de las situaciones prácticas el flujo es turbulento. Las dificultades de tratamiento de flujos turbulentos acopladas a las características mencionadas anteriormente (cinética, entorno, transferencia de calor) han provocado que el progreso de esta rama no haya sido tan rápido como sería de desear. El diseño de sistemas de combustión y de control de contaminantes tradicionalmente se ha basado en métodos empíricos, experiencia y experimentación práctica. Los modelos físicos y matemáticos que se han usado han sido de rango de aplicación limitado y de formulación básica. El tema ha sido tratado fundamentalmente desde el punto de vista tecnológico, donde la cuestión principal es

una de técnicas o “cómo hacerlo”.

Paralelamente, ha habido un lento desarrollo de la ciencia de la combustión, y algún progreso en contestar los “porqué” más que los “cómo”. Recién en los últimos años se ha producido un progreso significativo con el desarrollo de descripciones matemáticas más completas, o sea, modelos de fenómenos de combustión. Estos modelos ya permiten el análisis detallado del flujo, la transferencia de calor y la distribución espacial de las velocidades de reacción dentro de un sistema, aunque aún no son lo suficientemente versátiles, ni han sido validados experimentalmente a un grado suficiente, como para permitir a un ingeniero especialista en combustión que los utilice para optimizar un combustor o planta de quemado sin recurrir a datos experimentales, fórmulas empíricas o experiencia previa. Sin embargo, estos modelos resultan muy útiles en la etapa de diseño, pues permiten analizar rápida y económicamente la influencia de los cambios en la geometría, las condiciones de entrada, etc, en forma paramétrica.

Es por esto que uno de los objetivos primordiales de la investigación en combustión es mejorar la performance de los modelos matemáticos de la combustión.

### 3. Algunos sistemas prácticos de la combustión

#### 3.1. Quemadores de gas

Muchos quemadores domésticos y algunos industriales usan llamas estabilizadas en la tobera, en una modificación del quemador Bunsen tradicional (Figura 1).

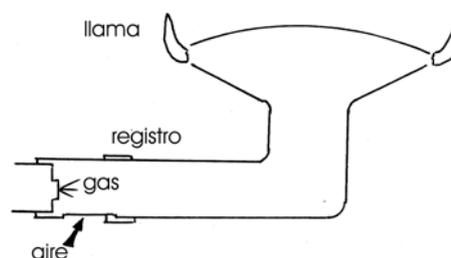


Figura 1: Quemador doméstico de gas

El gas combustible induce su propia provisión de aire por un proceso de evector

(regulado por el registro), y los reactantes están premezclados al llegar a las toberas de quemado. La llama es estabilizada por la pérdida de calor al cuerpo del quemador.

En estos quemadores son de especial interés los problemas de:

- Velocidad de la llama
- Estabilización de la llama (soplado y retroceso)
- Radiación
- Ruido
- Emisión de contaminantes, especialmente  $\text{NO}_x$ .

### 3.2. Quemadores con rotación

Muchos quemadores de hornos y calderas, a gas o a gasoil, producen llamas estabilizadas por rotación. El aire, que es forzado por un soplador, recibe un movimiento de rotación que sirve para estabilizar una zona de recirculación toroidal en el centro del vórtice. El toroide de recirculación promueve la mezcla y reduce la velocidad del flujo, estabilizando la llama (Figura 2).

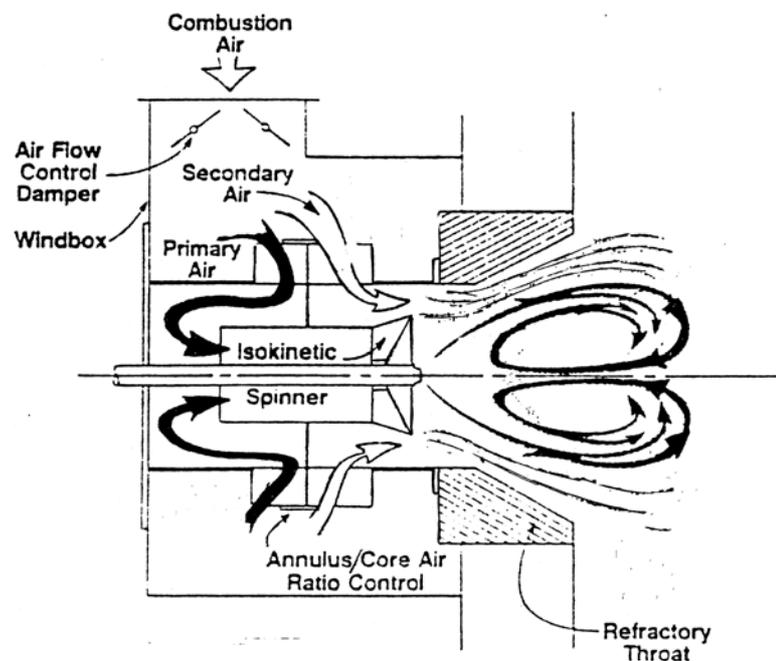


Figura 2: Quemador industrial con rotación y toroide de recirculación

Los puntos de interés incluyen:

- Estabilidad de la llama
- Evaporación y quemado de gotas (gasoil y fueloil)
- Mezclado de aire y combustible
- Largo de la llama
- Radiación
- Emisión de contaminantes, particularmente  $\text{NO}_x$  y humo/ hollín.

### 3.3. Motor de combustión interna ciclo Otto

En estos sistemas una llama de alto grado de turbulencia avanza a través de la mezcla de aire y combustible (Figura 3).

Se produce aún mayor compresión de la mezcla a medida que avanza el frente de llama, dando origen a problemas de preignición y detonación. Los problemas a estudiar incluyen:

- Uniformidad espacial y temporal de la mezcla aire-combustible
- Uniformidad de encendido ciclo a ciclo
- Velocidad de la llama turbulenta
- Detonación
- Emisión de contaminantes, incluyendo CO,  $\text{NO}_x$ , HC y partículas sólidas.

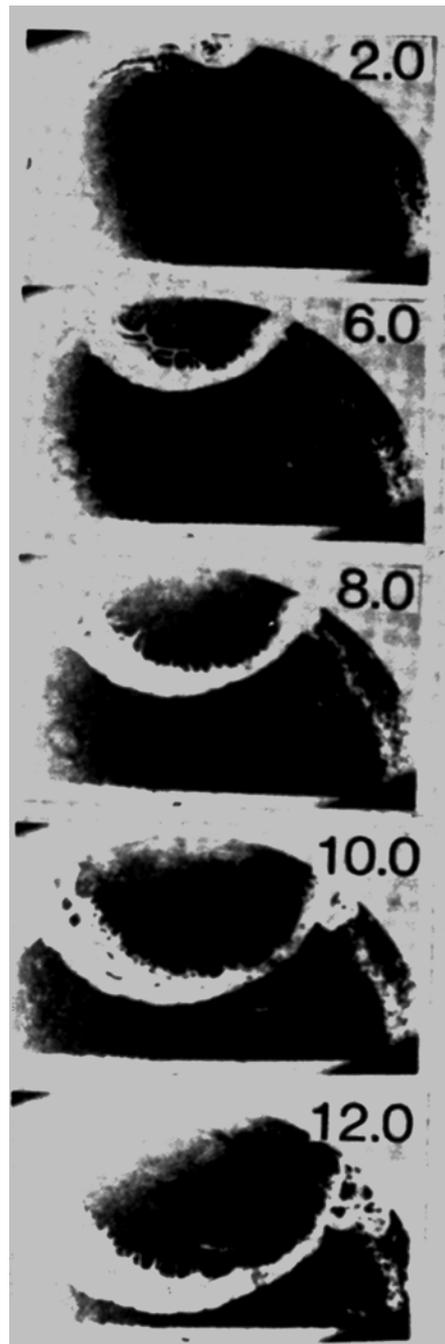


Figura 3: Avance del frente de llama en el cilindro (encendido lateral)

### 3.4. Motor Diesel

En este motor se rocía el combustible en el seno del aire a alta presión y temperatura, con lo que se produce autoignición. La llama toma la forma de un chorro o pincel de fuego (Figura 4).

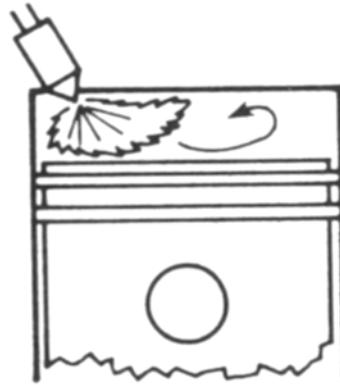


Figura 4: Combustión en el motor Diesel

Los problemas a estudiar incluyen:

- Evaporación y autoignición del combustible evaporado inicialmente
- Combustión del rocío de combustible, calidad de mezcla
- Combustión completa
- Emisión de contaminantes, especialmente  $\text{NO}_x$ .

### 3.5. Turbina de gas

Aquí, el combustible es rociado y quema en aproximadamente un cuarto del caudal de aire. El resto del aire se añade luego para diluir los productos de combustión y rebajar la temperatura hasta la temperatura de entrada a la turbina (TIT) deseada (Figura 5).

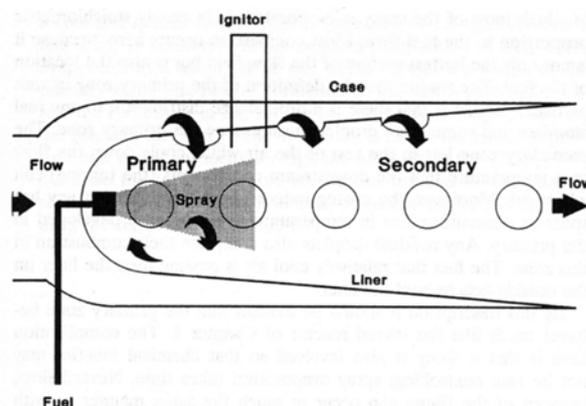


Figura 5: Cámara de combustión de turbina de gas

Problemas de combustión:

- Obtener una alta intensidad de combustión
- Estabilidad cubriendo un amplio rango de presiones
- Combustión de rocíos
- Obtener altos niveles de turbulencia con bajas pérdidas de presión
- Emisión de contaminantes, especialmente humo,  $\text{NO}_x$ , y en ralentí, CO y HC.

### 3.6. Horno industrial

La Figura 6 muestra un horno industrial típico. Una llama larga y luminosa provee el calor necesario para secar el mineral. Los hornos metalúrgicos de reverbero tienen una disposición similar.

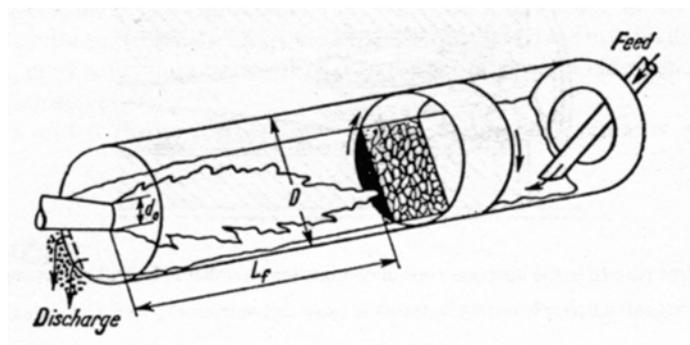


Figura 6: Horno de secado

Los problemas típicos son:

- Formación de hollín para proveer luminosidad
- Mezcla de aire y combustible
- Transferencia de calor, convectivo y por radiación
- Quemado del hollín de escape
- Emisión de contaminantes, especialmente partículas y CO.

### 3.7. Caldera a polvo de carbón

La Figura 7 muestra una caldera de alimentación por las esquinas. El carbón pulverizado se inyecta por medio de una corriente de aire primario. Arriba y debajo de las bocas de entrada de carbón hay inyectores de aire secundario.

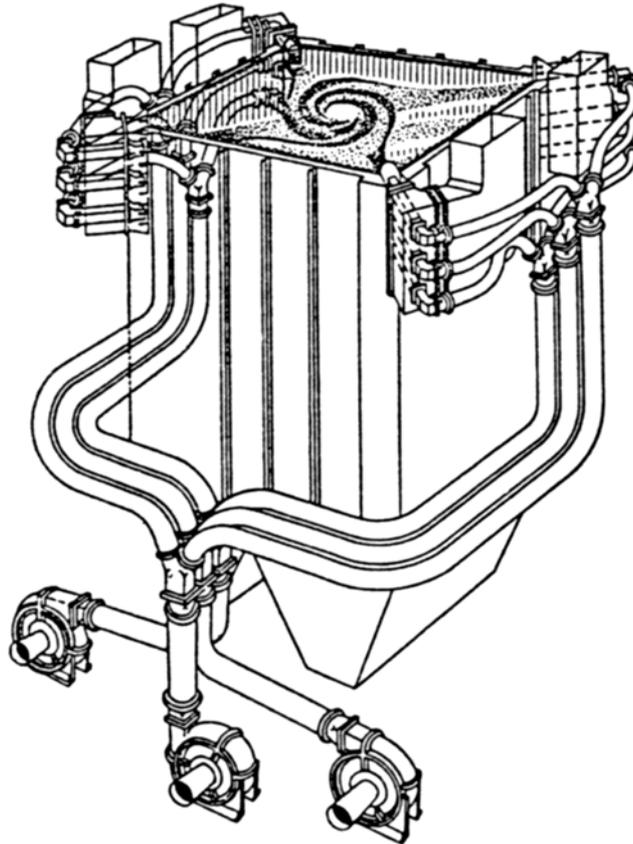


Figura 7: Caldera de polvo de carbón de tipo torbellino

Los componentes volátiles del carbón se pirolizan cerca del punto de inyección, dando origen a la llama. El carbón sólido se quema en el centro del horno, radiando calor a las paredes de tubos. Los problemas a considerar son:

- Estabilidad de la llama
- Quemado total de las partículas de carbón
- Transferencia de calor
- Emisión de contaminantes, especialmente ceniza, hollín,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ .
- Acumulación de escoria

### 3.8. Sistemas de control de incendio

El fuego en un espacio confinado produce una columna de llama, humo y gases calientes que se despliega al llegar al cielorraso (Figura 8).



Figura 8: Fuego doméstico y rociadores

La radiación de la llama piroliza el combustible en la base del fuego, y puede causar la ignición de otros objetos. El desarrollo del fuego es controlado en última instancia por las características de las entradas de aire (ventanas, orificios). Los problemas de combustión incluyen:

- Velocidad de crecimiento de fuego
- Pasaje de fuego a otras habitaciones
- Ubicación de detectores de humo
- Diseño de sistemas rociadores

### 3.9. Incendio de combustibles derramados

El desarrollo de fuego sobre una superficie de combustible derramado es un problema de importancia creciente. La Figura 9 muestra el crecimiento de un fuego sobre combustible semilíquido derramado.

Los puntos más importantes incluyen:

- Velocidad de crecimiento de fuego
- Radiación e ignición de otros objetos
- Mecanismos de extinción

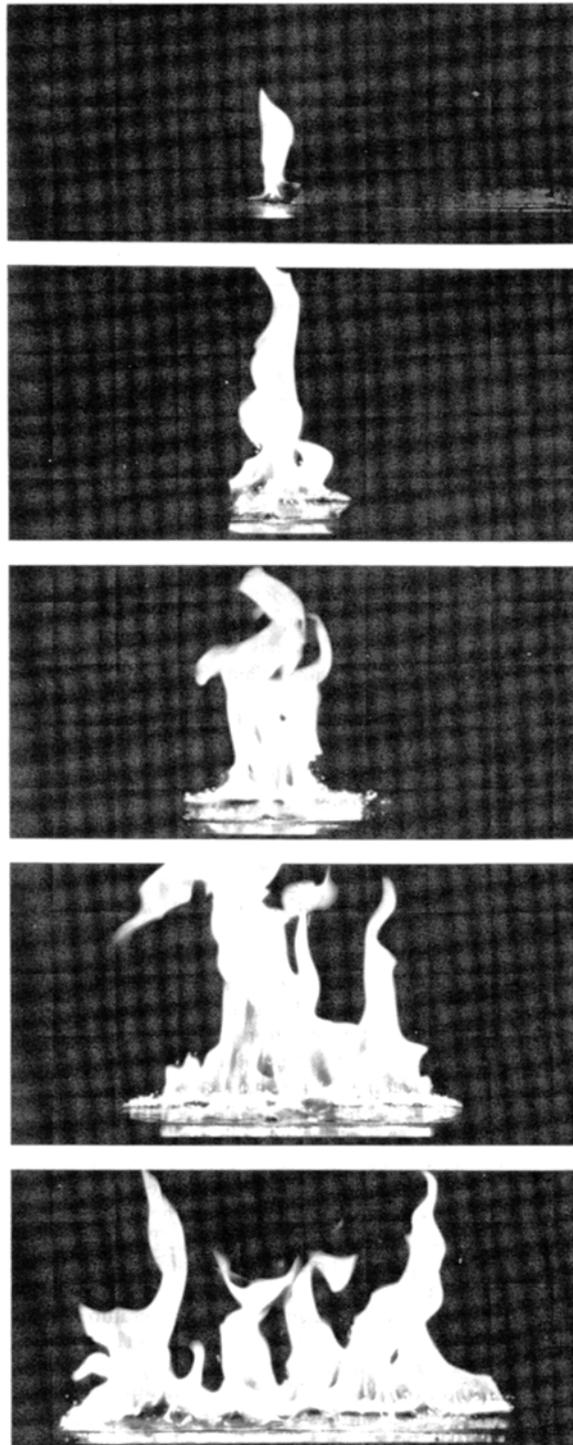


Figura 9: Quemado de combustible derramado

## Unidad I

### 1. 1. Definición de reacción de combustión

La reacción de combustión se basa en la reacción química exotérmica de una sustancia (o una mezcla de ellas) denominada *combustible*, con el oxígeno. Como consecuencia de la reacción de combustión se tiene la formación de una llama. Dicha llama es una masa gaseosa incandescente que emite luz y calor.

### 1. 2. Clasificación de combustibles

Los combustibles se clasifican teniendo en cuenta su estado de agregación en *sólidos*, *líquidos* y *gaseosos*. Un ejemplo de combustible sólido es el carbón o la madera. Un ejemplo de combustible líquido es el gasóleo, y de combustibles gaseosos, el propano y el gas natural.

Los combustibles fósiles son aquellos que provienen de restos orgánicos vegetales y animales y se extraen de la naturaleza. Un ejemplo es el petróleo, que si bien es un combustible, no se utiliza directamente como tal, sino como excelente materia prima de muchos combustibles, como el kerosene o las naftas.

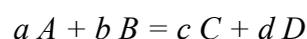
### 1. 3. Conceptos básicos

La combustión puede llevarse a cabo directamente con el oxígeno o con una mezcla de sustancias que contengan oxígeno. Esta mezcla de sustancias que contiene oxígeno se denomina *comburente*. El aire es el comburente más usual.

Si se supone (caso más común) que la combustión se realiza con aire, la reacción química que se debe plantear es la del proceso por el cual el combustible reacciona con el aire para formar los productos correspondientes, es decir,



Una forma general de plantear una reacción química es la siguiente:



donde las letras escritas en mayúsculas indican las sustancias químicas y las minúsculas indican la cantidad de moles de dichas sustancias.

Se denominan genéricamente reactantes a las sustancias escritas antes del signo igual (A y B) y productos a las escritas detrás (C y D).

Como se indicó anteriormente, la combustión es una reacción de oxidación exotérmica. Esto significa que durante la reacción se libera calor. La variación de entalpía que acompaña a la combustión completa de un mol de un compuesto se denomina calor de combustión. Este calor de combustión puede determinarse tanto en forma experimental como por medio de cálculos (teniendo en cuenta las entalpías de los reactivos y productos).

La reacción química entre el combustible y el oxígeno origina sustancias gaseosas. Los productos más comunes son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . A los productos de una reacción de combustión se los denomina, en forma genérica, humos.

Es importante hacer notar que el combustible sólo reacciona con el oxígeno del aire. La composición del aire es 20.99% de  $\text{O}_2$ , 78.03% de  $\text{N}_2$ , 0.94% de Ar (argón), 0.03% de  $\text{CO}_2$  y 0.01% de  $\text{H}_2$ . Debido a que ni el  $\text{N}_2$  ni el Ar reaccionan durante la combustión, se los suele agrupar considerando que el aire está formado por 21% de  $\text{O}_2$  y 79% de  $\text{N}_2$ . Por lo tanto, el  $\text{N}_2$  pasará íntegramente a los humos.

Se puede dar el caso en que el combustible esté formado por una mezcla de sustancias entre las cuales hay una o más que no reaccionan con el  $\text{O}_2$ , por ejemplo  $\text{SO}_2$ . En este caso, estas sustancias también pasarán en forma completa a los humos.

Otro caso en que parte de algún reactivo pasa al producto es cuando hay más aire del que se necesita para la combustión; el  $\text{O}_2$  que no se utiliza en la reacción formará parte de los humos. Se habla entonces de reacciones con exceso de aire.

Por último, es útil indicar que los humos pueden contener parte del combustible que no haya reaccionado y sustancias con un grado de oxidación incompleto, como el  $\text{CO}$ . Cuando el  $\text{O}_2$  que se necesita para la reacción no es suficiente, se habla de reacciones con defecto de aire.

En la Tabla I.1 se indican las sustancias más comunes que se pueden encontrar en los humos.

El objetivo principal de estudiar los procesos de combustión es contar con los conocimientos necesarios para introducir mejoras y lograr controlar una combustión eficiente, económica y limpia (sin contaminantes).

Fórmula Química	Nombre	Procedencia principal	Otras procedencias
CO <sub>2</sub>	Dióxido De carbono	Combustión de sustancias que contienen C.	Componente no combustible del combustible.
H <sub>2</sub> O	Vapor de agua	Combustión de sustancias que contienen H <sub>2</sub> .	Combustible húmedo
N <sub>2</sub>	Nitrógeno	Aire.	Componente no combustible del combustible.
O <sub>2</sub>	Oxígeno	Combustión realizada con aire en exceso.	Un gas combustible puede tener O <sub>2</sub> en su composición.
CO	Monóxido de carbono	Combustión realizada con aire en defecto.	Un gas combustible puede tener CO en su composición.
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	Combustión realizada con aire en defecto.	
C	Carbono (hollín)	Combustión realizada con aire en defecto.	
SO <sub>2</sub>	Dióxido De Azufre	Presencia de S en el combustible.	Un gas combustible puede tener SO <sub>2</sub> en su composición.

Tabla I. 1 Sustancias que se pueden encontrar en los humos.

#### 1. 4. Propiedades de los combustibles

Las propiedades más importantes que caracterizan a los combustibles son:

- Composición.
- Poder calorífico.
- Viscosidad.
- Densidad.
- Límite de inflamabilidad.
- Punto de inflamabilidad o temperatura de ignición.
- Temperatura de combustión.
- Contenido de azufre.

### 1. 4. 1. Composición

La composición de un combustible es fundamental para poder determinar los parámetros estequiométricos característicos de la reacción de combustión. Además, establece si el mismo es apto o no para el uso que se requiere, en función de la presencia de componentes que puedan ser nocivos o contaminantes.

La forma habitual de indicar la composición de un gas es como porcentaje en volumen de cada uno de sus componentes, en condiciones normales de temperatura y presión. Si se expresa este porcentaje relativo al 100% total, se obtiene la fracción molar,  $x_i$ . Por lo tanto, si el combustible gaseoso tiene  $n$  componentes deberá cumplirse que

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (1.1)$$

La unidad es  $[x_i] = \frac{\text{mol del componente } i}{\text{mol de combustible}}$

Los componentes más habituales en un combustible gaseoso son:

- Hidrocarburos, de fórmula genérica  $C_nH_m$
- Dióxido de carbono:  $CO_2$ .
- Monóxido de carbono:  $CO$ .
- Hidrógeno:  $H_2$ .
- Oxígeno:  $O_2$ .
- Nitrógeno:  $N_2$ .
- Dióxido de azufre:  $SO_2$ .
- Sulfuro de hidrógeno:  $SH_2$ .
- Vapor de agua:  $H_2O$ .

En las Tablas I.2, I.3. a y b, se muestra la composición de un gas natural y de dos GLP (gas licuado de petróleo), respectivamente. Estas composiciones no son fijas ni constantes, sino que dependen de la muestra analizada y de la partida de combustible.

$i$	$x_i$
N <sub>2</sub>	0.0071
CH <sub>4</sub> (metano)	0.8425
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	0.1477
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propano)	0.0025
$i$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (iso butano)	0.0001
$n$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (normal butano)	0.0001

Tabla I. 2 Gas natural: fracciones molares.

$i$	$x_i$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0056
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.9763
$i$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0094
$n$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0086

Tabla I.3.a Propano comercial: fracciones molares.

$i$	$x_i$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.00026
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.0187
$i$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.0810
$n$ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.8933
$i$ C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (iso pentano)	0.0055
$n$ C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (normal pentano)	0.00031

Tabla I.3.b Butano comercial: fracciones molares.

Si se trata de un combustible sólido o líquido, lo más usual es indicar la masa de los  $n$  componentes referida a un kilogramo de combustible. En consecuencia, si el combustible sólido o líquido tiene  $n$  componentes deberá cumplirse que

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (1.2)$$

La unidad es  $[y_i] = \frac{\text{masa del componente } i}{\text{masa de combustible con cenizas}}$

Muchas veces se suele expresar la composición seca del combustible; es decir, relativa a la masa de combustible sin agua. Llamando  $y_i'$  a la fracción másica de combustible sin agua, se tiene que

$$y_i' = y_i \frac{1}{1 - y_a} \quad (1.3)$$

siendo  $y_a$  la fracción másica de agua.

En la Tabla I.4 se muestra la composición dos líquidos combustibles.

Sustancias	Fuelóleo	Gasóleo
C	0.846	0.860
H	0.097	0.111
S	0.027	0.008
O	0.000	0.000
N	0.010	0.010
H <sub>2</sub> O	0.015	0.010
cenizas	0.005	0.001

Tabla I.4 Composiciones en kg.

#### 1. 4. 2. Poder calorífico.

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión, referida a la unidad de masa de combustible.

#### 1. 4. 3. Viscosidad

La viscosidad es una propiedad intensiva (no depende de la cantidad de muestra que se tome para su estudio) que tiene importancia para combustibles líquidos. Su determinación se hace en forma experimental.

#### 1. 4. 4. Densidad

La densidad es otra propiedad intensiva que se determina experimentalmente.

En el caso de combustibles gaseosos se utilizan tanto la densidad absoluta ( $\text{kg/m}^3$ ) como la relativa al aire (adimensional), definida como

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_a}$$

siendo  $\rho$  la densidad absoluta del gas y  $\rho_a$  la densidad absoluta del aire, ambas medidas en las mismas condiciones de temperatura y presión.

La densidad relativa tiene mucha importancia por el hecho de que determina, por ejemplo, si el gas se acumula en el techo o en el suelo, en caso de una fuga en un local cerrado.

La densidad absoluta del aire, en condiciones normales ( $0^\circ\text{C}$  y  $1\text{atm}$ ), es de  $\rho_a = 1.287 \text{ kg/m}^3$

En las Tablas I.5 y I.6 se muestran valores medios orientativos de las densidades de los principales combustibles gaseosos.

Gases combustibles	Densidad absoluta ( $\text{kg/m}^3$ )	Densidad relativa
Gas natural	0.802	0.62
Butano comercial	2.625	2.03
Propano comercial	2.095	1.62
Propano metalúrgico	2.030	1.57

Tabla I.5 Densidad absoluta y relativa de combustibles comerciales.

Si un combustible está formado por  $n$  componentes, cuyas densidades relativas son  $\rho_{ri}$ , se puede calcular la densidad relativa media del combustible gaseoso, como:

$$\rho_r = \sum_{i=1}^n x_i \rho_{ri} \quad (1.4)$$

Otra unidad de densidad que se utiliza normalmente, son los grados API (G). La relación que existe entre  $\rho$  (SI:  $\text{kg/m}^3$ ) y G ( $^\circ\text{API}$ ) es:

$$G = \frac{141.5}{\rho} - 131.5 \quad (1.5)$$

Gases	Densidad absoluta (kg/m <sup>3</sup> )	Densidad relativa
Aire	1.293	1
H <sub>2</sub>	0.089	0.069
CH <sub>4</sub>	0.716	0.554
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.356	1.049
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.020	1.562
<i>i</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.669	2.064
<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.704	2.091
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3.298	2.551
CO <sub>2</sub>	1.973	1.526
N <sub>2</sub>	1.250	0.967
CO	1.250	0.967
O <sub>2</sub>	1.429	1.105
NH <sub>3</sub> (Amoníaco)	0.767	0.593
SO <sub>2</sub>	2.894	2.238
SH <sub>2</sub>	1.530	1.183
H <sub>2</sub> O	0.804	0.622

Tabla I.6 Densidad absoluta y relativa de sustancias gaseosas.

#### 1. 4. 5. Límite de inflamabilidad

Esta propiedad se utiliza en combustibles gaseosos. Establece la proporción de gas y aire necesaria para que se produzca la combustión, mediante un límite inferior y uno superior.

Los gases más inflamables son el H<sub>2</sub> y el C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (acetileno).

En la Tabla 1.7 se muestran los límites inferiores y superiores de distintos gases combustibles. Por ejemplo, una mezcla de NH<sub>3</sub> y aire es inflamable si contiene un porcentaje de NH<sub>3</sub> comprendido entre 15.5 y 27% V/V.

Gases Fórmula (nombre)	Límites de inflamabilidad	
	Inferior (% vol/ vol)	Superior (% vol/ vol)
H <sub>2</sub>	4.0	75.0
CH <sub>4</sub>	5.0	15.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.2	12.45
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.4	9.5
<i>i</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.8	8.4
<i>n</i> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.9	8.4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (Pentano)	1.4	7.8
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (Hexano)	1.25	6.9
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (Heptano)	1.0	6.0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Etileno)	3.05	28.6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Propileno)	2.0	11.1
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (Butadieno)	2.0	11.5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Acetileno)	2.5	81.0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (Benceno)	1.4	6.75
CO	12.5	74.2
NH <sub>3</sub>	15.5	27.0
SH <sub>2</sub>	4.3	45.5

Tabla I.7 Límites de inflamabilidad de sustancias gaseosas.

Si se quiere determinar los límites de inflamabilidad de una mezcla gaseosa, se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$L = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{L_i}} \quad (1.6)$$

siendo  $x_i$  la fracción molar del componente  $i$  y  $L_i$  el límite de inflamabilidad de dicho componente.

#### 1. 4. 6. Punto de inflamación o temperatura de ignición.

Para que se produzca la reacción de combustión, la mezcla de combustible y comburente debe alcanzar una temperatura mínima necesaria, que recibe el nombre de punto de inflamación o temperatura de ignición. Una vez que se alcanza dicha temperatura, el calor producido mantendrá la temperatura por encima de la de ignición y la reacción continuará hasta que se agote el combustible o el comburente.

El punto de inflamación depende del comburente.

#### 1. 4. 7. Temperatura de combustión.

Otra temperatura importante es la temperatura de combustión o temperatura máxima de llama que se alcanza durante el proceso de combustión.

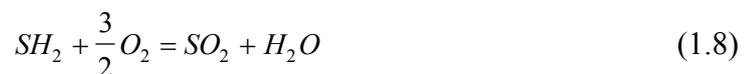
#### 1. 4. 8. Contenido de azufre.

Es importante conocer el contenido de S de los combustibles ya que esto determina la cantidad de  $SO_2$  que aparecerá en los humos, como resultado de la combustión.

El  $SO_2$  se oxida lentamente a  $SO_3$  (trióxido de azufre) que es el responsable de las llamadas lluvias ácidas. Una forma de reducir la formación de  $SO_3$  es controlar el exceso de aire, de forma tal que se emplee el “mínimo” exceso de aire posible.

Las reacciones de oxidación del S y  $SH_2$  son las siguientes:

- En la combustión



- En la atmósfera



siendo el  $H_2SO_4$ , ácido sulfúrico.

## 1. 5. Distintos tipos de combustión

Los procesos de combustión se pueden clasificar en:

- Combustión completa.
- Combustión incompleta.
- Combustión teórica o estequiométrica.
- Combustión con exceso de aire.
- Combustión con defecto de aire.

### 1. 5. 1. Combustión completa.

Las sustancias combustibles del combustible se queman hasta el máximo grado posible de oxidación. En consecuencia, no habrá sustancias combustibles en los humos. En los productos de la combustión se puede encontrar  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $SO_2$ .

### 1. 5. 2. Combustión incompleta.

Sucede lo contrario que en la combustión completa. O sea, como el combustible no se oxida completamente, se forman sustancias que todavía pueden seguir oxidándose; por ejemplo,  $CO$ . Estas sustancias se denominan inquemados. La presencia de inquemados indica que la combustión se está realizando en forma incompleta.

Otros inquemados pueden ser  $H_2$ ,  $C_nH_m$ ,  $H_2S$  y  $C$ . Estas sustancias son los contaminantes más comunes que escapan a la atmósfera en los gases de combustión.

### 1. 5. 3. Combustión teórica o estequiométrica.

Es la combustión que se realiza con la cantidad teórica de oxígeno estrictamente necesaria para producir la oxidación total del combustible sin que se produzcan inquemados. En consecuencia, no se encuentra  $O_2$  en los humos, ya que dicho  $O_2$  se consumió totalmente durante la combustión.

Esta combustión se denomina teórica porque en la práctica siempre se producen inquemados, aunque sea en muy pequeña proporción.

**1. 5. 4. Combustión con exceso de aire.**

Es la combustión que se lleva a cabo con una cantidad de aire superior a la estequiométrica. Esta combustión tiende a no producir inquemados. Es típica la presencia de  $O_2$  en los humos.

Si bien la incorporación de aire permite evitar la combustión incompleta y la formación de inquemados, trae aparejada la pérdida de calor en los productos de combustión, reduciendo la temperatura de combustión, la eficiencia y la longitud de llama.

**1. 5. 5. Combustión con defecto de aire.**

En esta combustión, el aire disponible es menor que el necesario para que se produzca la oxidación total del combustible. Por lo tanto, se producen inquemados.

## Unidad II: Análisis de la combustión completa e incompleta

### 2. 1. Aire

El aire que se usa en las reacciones de combustión es el aire atmosférico. Ya se dijo en la Unidad I que, debido a que ni el  $N_2$  ni los gases inertes del aire reaccionan durante la combustión, se los suele agrupar, y se considera que el aire está formado por 21% de  $O_2$  y 79% de  $N_2$ . Es decir, que 1 kmol de aire contiene 0.21 kmol de  $O_2$  y 0.79 kmol de  $N_2$ . En consecuencia, para obtener 1 kmol de  $O_2$  se necesitan 4.762 kmol de aire.

La masa molecular ( $W_a$ ) promedio de este aire, llamado comúnmente aire técnico simplificado (ATS) es  $W_a = 28.85$  kg/kmol. Por lo tanto, si expresamos las relaciones anteriores en kg en vez de kmol, estas cantidades serán distintas. Un kg de aire contiene 0.233 kg de  $O_2$  y 0.766 kg de  $N_2$ . La cantidad de aire necesaria para obtener 1 kg de  $O_2$  es de 4.292kg de aire.

Todos estos datos, que se utilizan en la combustión con ATS, se resumen en la Tabla II.1.

Cantidad de aire	Composición	
1 kmol	0.79 kmol $N_2$	0.21 kmol $O_2$
4.762 kmol	3.762 kmol $N_2$	1 kmol $O_2$
1 kg	0.767 kg $N_2$	0.233 kg $O_2$
4.292 kg	3.292 kg $N_2$	1 kg $O_2$

Tabla II.1

En la Tabla II.2 se indican algunas propiedades del ATS, a 0°C y 101325 kPa (1atm).

	Símbolo	Valor	Unidad
Masa Molecular	$W_a$	28.85	kg/ kmol
Densidad	$\rho_a$	1.287	kg/ m <sup>3</sup>

Tabla II.2 Propiedades del ATS

## 2. 2. Reacciones químicas

Las principales reacciones químicas que se utilizan para estudiar un proceso de combustión, se muestran en la Tabla II.3. Dichas reacciones corresponden a reacciones completas de sustancias que pueden pertenecer a un combustible sólido, líquido o gaseoso. Es importante hacer notar que las reacciones fueron planteadas para 1 kmol de combustible y se ha utilizado oxígeno puro como comburente.

$C + O_2 = CO_2$
$CO + 1/2 O_2 = CO_2$
$H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$
$S + O_2 = SO_2$
$SH_2 + 3/2 O_2 = SO_2 + H_2 O$
$C_nH_m + (m/4 + n) O_2 = n CO_2 + m/2 H_2O$

Tabla II.3 Principales reacciones químicas en Combustión

En la tabla II.4 se indican las masas moleculares de las principales sustancias que intervienen en las reacciones de combustión.

Componente	Masa Molecular (kg/ kmol)
O <sub>2</sub>	32
N <sub>2</sub>	28
H <sub>2</sub>	2
S	32
C	12
CO	28
CO <sub>2</sub>	44
SO <sub>2</sub>	64
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	12 n + m
H <sub>2</sub> O	18
SH <sub>2</sub>	34

Tabla II.4 Masas Moleculares

## 2. 3. Mezclas de gases

### 2. 3. 1. Composición fraccional

Sea una mezcla de  $i$  gases de los cuales, en un volumen de control  $V$  haya  $n_i$  moles de cada uno. Definimos la fracción molar:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n} \quad (2.1)$$

Si las masas moleculares de los gases son  $W_i$ , definimos la fracción de masa

$$y_i = \frac{n_i W_i}{\sum n_i W_i} = \frac{m_i}{m} \quad (2.2)$$

donde  $m$  indica la cantidad de masa total en el volumen de control.

De las expresiones anteriores:

$$y_i = x_i \frac{W_i}{W} \quad (2.3)$$

Luego, como por definición  $\sum x_i = \sum y_i = 1$ , resulta:

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{y_i}{W_i} \quad (2.4)$$

y también

$$W = \sum x_i W_i \quad (2.5)$$

Las expresiones anteriores nos permiten calcular la composición fraccional en peso ( $y_i$ ) y en volumen ( $x_i$ ) de la mezcla, así como el número de moles  $n$  y la masa molecular de la mezcla  $W$ .

La presión parcial se relaciona con la densidad parcial de cada componente de la mezcla por

$$p_i = \rho_i \frac{\mathfrak{R}}{W_i} T \quad (2.6)$$

siendo  $\rho_i = m_i / V$ .

Luego, como

$$x_i = p_i / p \quad (2.7)$$

$$y \quad p = \rho \frac{\mathfrak{R}}{W} T \quad (2.8)$$

resulta

$$\rho_i = y_i \rho \quad (2.9)$$

y también

$$\rho = \sum \rho_i y_i \quad (2.10)$$

con lo que podemos obtener las presiones y densidades de los componentes y de la mezcla. Otra manera de expresar la composición de la mezcla es por medio de las concentraciones, medidas en moles por unidad de volumen:

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \rho \frac{y_i}{W_i} = \frac{\rho x_i}{W} = \frac{\rho_i}{W_i} \quad (2.11)$$

La suma de las concentraciones no es igual a uno:

$$\sum [i] = \frac{\sum n_i}{V} = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{W} = \frac{P}{RT} \neq 1 \quad (2.12)$$

### 2.3.2. Escalares conservados y fracción de mezcla

Las fracciones tanto molares como de masa, y las concentraciones varían no sólo de punto a punto en el campo de combustión sino que también varían con el progreso de las reacciones de combustión. Estas son variables escalares (no vectoriales como las velocidades o los flujos) no-conservadas en la combustión.

Existen otros escalares que, si bien varían punto a punto, no son afectados por la combustión. Tales escalares conservados sólo pueden ser modificados por la adición o sustracción física de los mismos.

Un ejemplo de escalar conservado es el número de átomos de los elementos de la tabla periódica que, salvando reacciones nucleares, no cambia por las reacciones químicas. Otro escalar conservado más complejo es la energía total contenida en el volumen de control que sólo puede alterarse por la adición o sustracción de calor o trabajo.

Las combinaciones lineales de escalares conservados con coeficientes constantes son también escalares conservados. Luego, si  $\beta$  es un escalar conservado, también lo será

$$\frac{\beta - \beta_2}{\beta_1 - \beta_2} \quad (2.13)$$

donde 1 y 2 identifican dos corrientes que se mezclan (ej., combustible y oxidante). Los valores del escalar en las dos corrientes de entrada son constantes conocidas del problema. En el caso de una sola corriente (ej., combustión de gases premezclados), los escalares conservados toman un único e inalterable valor (el de entrada) en todo el campo de combustión para cualquier grado de progreso de la combustión.

Un escalar definido por la relación (2.13) se denomina escalar normalizado, y toma todos los valores entre 0 y 1, siendo 0 en la corriente 2 y 1 en la corriente 1. El más importante de todos los escalares normalizados es la **fracción de mezcla**, definida como la cantidad de masa proveniente de la corriente 1 en el volumen de control. Como la cantidad de masa no es más que la suma de los átomos de los elementos, que son escalares conservados, la fracción de mezcla también lo es.

Para la combustión no premezclada se adopta la convención de indicar con 1 a la corriente de combustible y con 2 a la de comburente, por lo que la fracción de mezcla  $f$  representa la cantidad de combustible, **quemado o sin quemar**, en el volumen de control. En la combustión premezclada, la fracción de mezcla es igual a la fracción de masa del combustible en la corriente de entrada.

La fracción de mezcla puede determinarse de varias maneras. Por ejemplo, si se conoce la proporción en peso del carbono en la mezcla, dado que se conoce la proporción en peso del carbono en el combustible,

$$\frac{\text{Proporción (\%) de C en la mezcla}}{\text{Proporción (\%) de C en el combustible}} = \frac{m_{comb}}{m_{mezcla}} = f \quad (2.14)$$

Un valor importante de la fracción de mezcla es el estequiométrico. Si escribimos la reacción estequiométrica para un mol de combustible:

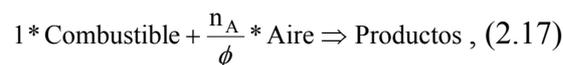


tendremos

$$f = \frac{m_C}{m_C + m_A} = \frac{1}{1 + \frac{n_A W_A}{W_C}} \quad (2.16)$$

Por ejemplo, para el metano,  $W_C = 16 \text{ g/gmol}$ ,  $n_A = 2 * 4.762$  y resulta  $f_e = 0.055$ .

La mezcla en cualquier punto y grado de progreso de la combustión puede describirse por



donde la equivalencia o riqueza de la mezcla es  $\phi$ , siendo  $0 \leq \phi \leq \infty$ . Los límites 0 e infinito coinciden con las corrientes de aire y combustible respectivamente, y  $\phi = 1$  corresponde a la mezcla estequiométrica. Luego,

$$f = \frac{m_C}{m_C + m_A} = \frac{1}{1 + \frac{n_A W_A}{\phi W_C}} \quad (2.18)$$

Sustituyendo y operando:

$$f = \frac{\phi f_e}{1 - f_e + \phi f_e} \quad (2.19)$$

La riqueza de la mezcla puede deducirse, por ejemplo, comparando los números de átomos (concentraciones molares) de Nitrógeno y Carbono en una muestra, y de allí obtener la fracción de mezcla.

Un ejemplo sencillo de aplicación de la fracción de mezcla es el cálculo aproximado de la temperatura adiabática de llama. De sus definiciones, la diferencia entre la fracción de mezcla y la fracción de masa del combustible es la cantidad de combustible quemado. Luego, si  $H_c$  es el calor de combustión por unidad de masa de combustible, el incremento de temperatura vendrá dado por:

$$(f - y_c)H_c = C_p \Delta T \quad (2.20)$$

## 2. 4. Productos de Combustión

### 2. 4. 1. Casos de combustión técnica

La combustión de hidrocarburos en aire involucra centenares de reacciones químicas elementales y decenas de especies químicas. El cálculo de tales problemas está fuera del alcance del ingeniero de diseño o de operación de una planta térmica, por lo que se plantean casos simplificados de combustión denominada técnica, basados en el análisis de la reacción de un solo paso como en la ecuación (2.17)

Considerando la riqueza de la mezcla se presentan tres casos:

1. Combustión con exceso de combustible (combustión rica)
2. Combustión estequiométrica
3. Combustión con exceso de aire (combustión pobre)

Los productos de la combustión de los hidrocarburos en aire se denominan genéricamente humos, y están constituidos por dióxido de carbono, agua y el nitrógeno del aire, comúnmente denominado balasto. En los casos de combustión rica o pobre aparecerán también entre los productos de combustión el combustible (rica) o el aire (pobre) que haya en exceso.

Estos casos, en los que sólo aparecen las especies mencionadas, se denominan de combustión completa.

Como se menciona más arriba, se forman en la combustión muchas otras especies, y ocasionalmente algunas de ellas aparecen entre los productos. Estos son casos de combustión incompleta. En el análisis técnico se analizan solamente dos casos que son de interés económico y ambiental de acuerdo a sí:

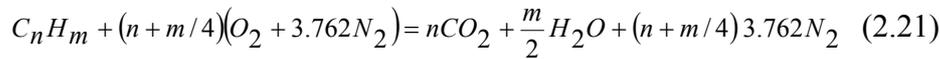
1. Los humos contienen monóxido de carbono CO (combustión de Ostwald)
2. Los humos contienen CO e Hidrógeno molecular H<sub>2</sub> (combustión de Kissel)

Ambos casos pueden presentarse para distintos valores de riqueza de mezcla.

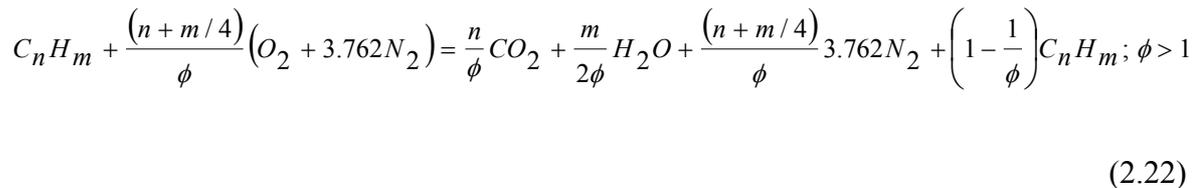
## 2. 5. Combustión completa

### 2. 5. 1. Reacción general

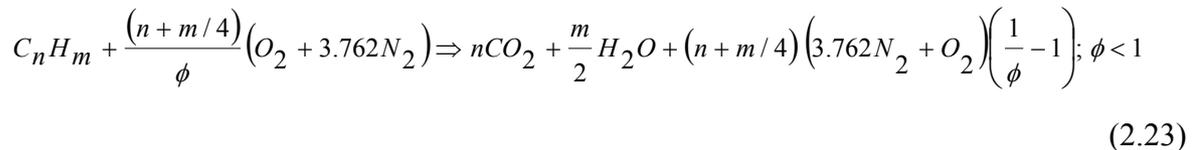
Para el hidrocarburo de composición general  $C_nH_m$  escribimos la reacción de combustión completa estequiométrica:



para la combustión con exceso de combustible:



y con exceso de aire:



Con las relaciones del párrafo 2.3 podemos calcular la composición de los productos de combustión para cualquier valor de la riqueza de mezcla o la fracción de mezcla. La composición fraccional de los humos puede computarse asumiendo el agua en estado de vapor (humos húmedos) o condensada (humos secos).

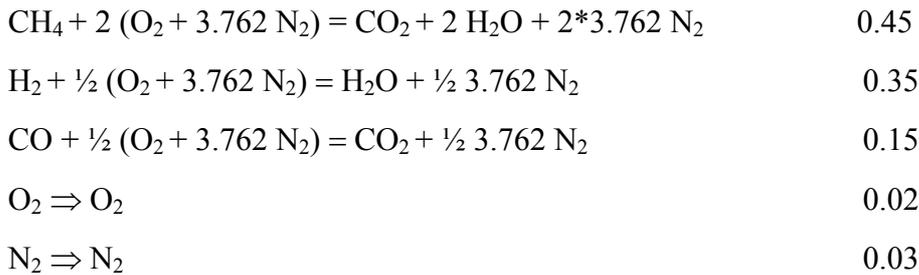
### 2. 5. 2. Problema 1: Combustión sin exceso de aire

Calcular la composición de los humos en la combustión completa estequiométrica del combustible cuya composición molar se detalla:

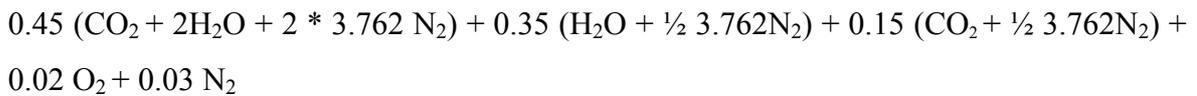
CH <sub>4</sub>	45%
H <sub>2</sub>	35%
CO	15%
O <sub>2</sub>	2%
N <sub>2</sub>	3%

Composición del combustible gaseoso

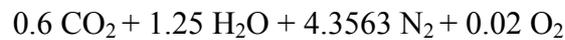
Planteamos las reacciones:



Los productos de combustión para un mol de combustible resultan así:



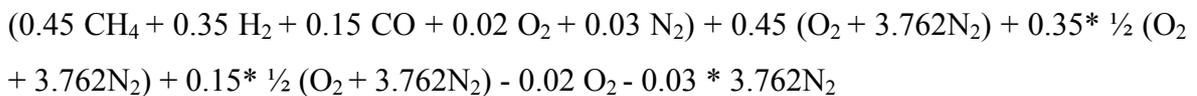
Agrupamos:



Al ser la combustión estequiométrica no debe haber aire entre los productos de combustión, por lo que restamos el término  $0.02 \text{ O}_2$  y su complemento  $3.762 * 0.02 \text{ N}_2$ , con lo que los productos son:



Para los reactantes, tenemos



Agrupamos:



Podemos ahora calcular todos los parámetros de la combustión. Obtenemos:

a) La masa molecular del combustible

$$W_c = \sum x_i W_i (\text{combustibles}) = 13.58 \text{ kg/kmol}$$

b) La densidad del combustible relativa al aire.

$$\rho_r = \frac{W_c}{W_A} = 0.47$$

c) La masa molecular de los humos húmedos

$$\sum x_i W_i (\text{humos}) = 27.527 \text{ kg/kmol}$$

d) La masa molecular de los humos secos

$$\sum x_i W_i (\text{humos sin H}_2\text{O}) = 29.967 \text{ kg/kmol}$$

e) La densidad de los humos húmedos a  $0^\circ \text{ C}$  y 1 atm

$$\rho_h = \frac{W_h}{W_A} \rho_A = 1.228 \text{ kg/m}^3$$

f) La relación molar oxígeno - combustible = 1.130 kmoles de O<sub>2</sub>/ kmol de combustible

g) La relación molar aire – combustible = 1.13 \* 4.762 = 5.381

h) La relación másica aire – combustible

$$5.381 \frac{W_A}{W_C} = 11.43 \text{ kg aire/kg combustible}$$

i) La relación molar humos húmedos - combustible

$$\sum n_i(\text{productos}) = 6.131 \text{ m}^3 \text{ humos/m}^3 \text{ combustible}$$

j) La relación másica humos húmedos - combustible

$$6.131 \frac{W_h}{W_C} = 12.428 \text{ kg humos/kg combustible}$$

k) La relación molar humos secos – combustible

$$\sum n_i(\text{productos, sin H}_2\text{O}) = 4.881 \text{ m}^3 \text{ humos/m}^3 \text{ combustible}$$

l) La relación másica humos secos - combustible

$$4.881 \frac{W_{hs}}{W_C} = 10.771 \text{ kg humos/kg combustible}$$

m) La relación masa de humos húmedos - volumen de combustible

$$12.428 \rho_r \rho_A = 7.517 \text{ kg humos/m}^3 \text{ combustible}$$

n) La relación masa de humos secos - volumen de combustible

$$10.771 \rho_r \rho_A = 6.515 \text{ kg humos/m}^3 \text{ combustible}$$

o) La composición molar (en %) de los humos húmedos.

Composición de los humos húmedos	
CO <sub>2</sub>	0.600 * 100 / 6.131 = 9.79 %
H <sub>2</sub> O	1.250 * 100 / 6.131 = 20.39 %
N <sub>2</sub>	4.281 * 100 / 6.131 = 69.83 %

p) La composición molar (en %) de los humos secos.

Composición de los humos secos	
CO <sub>2</sub>	$0.600 * 100 / 4.881 = 12.29 \%$
N <sub>2</sub>	$4.281 * 100 / 4.881 = 87.71 \%$

### 2. 5. 3. Utilización del programa Combust

Para realizar los cálculos del ejemplo anterior en una forma más rápida, se puede utilizar el programa Combust.

#### Manual del usuario

Para utilizar el programa se deben seguir los siguientes pasos:

1) Indique la opción:

Combustión de un mezcla de gases, estequiométrica  
o con exceso de aire... ..... 1

Combustión estequiométrica o con exceso de aire,  
de un combustible sólido o líquido, dado a partir de  
la composición centesimal ..... 2

Salir..... 3

2) Indique la fracción molar de los componentes

(si no lo hubiera, ponga 0):

2.1) Composición del gas, sin hidrocarburos:

Hidrógeno: 0.350

Oxígeno: 0.020

Nitrógeno: 0.030

Bióxido de carbono: 0.000

Monóxido de carbono: 0.150

Sulfuro de hidrógeno: 0.000

Bióxido de azufre: 0.000

Vapor de agua: 0.000

Si los datos son correctos, pulse (s), si no (n).

2.2) Indique el número de carbonos, de hidrógenos y la fracción molar, que debe ser mayor que cero, del hidrocarburo

El hidrocarburo saturado máximo previsto es el C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>

y de los insaturados la lista posible es:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Número de carbonos: 1

Número de hidrógenos: 4

Fracción molar: 0.45

2.3) Confirme el hidrocarburo elegido

El hidrocarburo que ha introducido es:

C 1 H 4

fracción molar: 0.450

Si es correcto pulse (s), si no (n).

3) Indique el coeficiente de exceso de aire, concebido como la relación entre la cantidad de aire real y la estequiométrica. El valor máximo admitido es 10.

Exceso de aire: 1

4) Los resultados mostrados en la pantalla serán:

#### RESULTADOS

Masa mol. gas = 13.58 Kg/kmol

Masa mol.hum.h. = 27.53 kg/kmol

Masa mol.hum.s. = 29.97 kg/kmol

Densidad humos = 1.229 kg/Nmn

Dens. rel. gas = 0.470

ROC (kmol) est. = 1.130 kmol oxí./kmol gas

ROC (kmol) real = 1.130 kmol oxí./kmol gas

RAC (kmol) est. =	5.381 kmol aire/kmol gas
RAC (kmol) real =	5.381 kmol aire/kmol gas
RAC (kg) est. =	11.432 kg aire /kg gas
RAC (kg) real =	11.432 kg aire/ kg gas
RHHC (kmol) =	6.131 kmol humos húm./kmol gas
RHHC (kg) =	12.428 kg humos húm./kg gas
RHSC (kmol) =	4.881 Kmol humos secos/kmol gas
RHSC (kg) =	10.771 kg humos secos/kg gas
RHHC (kg/Nmn) =	7.517 kg humos húm./Nmn gas
RHSC (kg/Nmn) =	6.515 kg humos sec./Nmn gas
PCS seco =	24.266 MJ/Nmn gas
PCS húmedo =	24.266 MJ/Nmn gas
PCI seco =	21.744 MJ/Nmn gas
PCI húmedo =	21.744 MJ/Nmn gas

#### COMPOSICION HUMOS HUMEDOS

CO <sub>2</sub>	9.79 %
SO <sub>2</sub>	0.00 %
H <sub>2</sub> O	20.39 %
O <sub>2</sub>	0.00 %
N <sub>2</sub>	69.83 %

#### COMPOSICION HUMOS SECOS

CO <sub>2</sub>	12.29 %
SO <sub>2</sub>	0.00 %
O <sub>2</sub>	0.00 %
N <sub>2</sub>	87.71 %

4) Existe la posibilidad de efectuar otros cálculos

¿Desea efectuar algún cálculo más?

Indique (s) o (n).

#### 2. 5. 4. Problema 2: Combustión con exceso de aire

Suponga que tiene el mismo combustible del ejercicio anterior, pero ahora la combustión no es estequiométrica sino que hay un exceso de aire del 20%.

- a) Lea los parámetros que se piden calcular en el ejercicio anterior: puntos a) a p), e indique en cada caso si permanecerán constantes o variarán. Justifique las respuestas.
- b) Obtenga los resultados corriendo el programa Combust.

## 2. 6. Combustión con cenizas

### 2. 6. 1. Estequiometría

En la combustión de combustibles líquidos o sólidos se debe corregir la composición en peso del combustible eliminando las cenizas incombustibles por medio del factor

$$\frac{y_i}{1 - y_{\text{cenizas}}}$$

Reemplazando  $y_i$  por

$$\frac{y_i}{1 - y_{\text{cenizas}}} \quad (2.24)$$

La composición en peso corregida puede utilizarse para calcular la masa molecular del combustible sin cenizas:

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{y_i}{W_i} \quad (2.25)$$

y luego la nueva composición en volumen

$$x_i = y_i \frac{W}{W_i} \quad (2.26)$$

### 2. 6. 2. Problema 3: Combustión de un combustible líquido

Del análisis elemental del fuel-oil 2 de una remesa determinada, se obtienen los siguientes valores (en peso):

C	0.837
H <sub>2</sub>	0.092
S	0.036
N <sub>2</sub>	0.010
H <sub>2</sub> O	0.020
Cenizas	0.005

Se pide efectuar el balance de masas, considerando el caso de una combustión estequiométrica y calcular:

- a) La masa molecular del combustible.
- b) La masa molecular de los humos húmedos.
- c) La masa molecular de los humos secos.
- d) La densidad de los humos húmedos.
- e) La relación másica aire - combustible con cenizas.
- f) La relación másica aire - combustible sin cenizas.
- g) La relación molar aire - combustible estequiométrica.
- h) La relación molar aire - combustible real.
- i) La relación molar humos húmedos - combustible.
- j) La relación másica humos húmedos - combustible.
- k) La relación molar humos secos - combustible.
- l) La relación másica humos secos - combustible.
- m) La relación masa de humos húmedos - volumen de combustible.
- n) La relación masa de humos secos - volumen de combustible.
- ñ) La composición (en %) de los humos húmedos.
- o) La composición (en %) de los humos secos.
- p) Chequear los resultados anteriores corriendo el programa Combust.

## 2. 7. Combustión incompleta

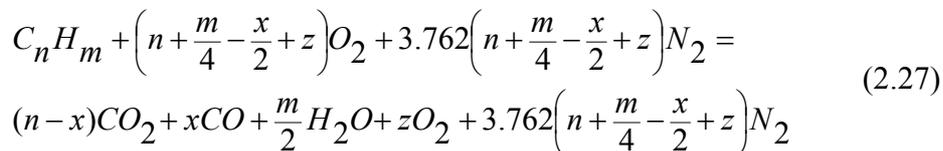
La combustión incompleta puede presentarse en mezclas ricas, pobres o estequiométricas. En cualquier caso la resolución del problema puede encararse con los procedimientos ya vistos de balance de especies atómicas y las leyes de la estequiometría.

Se estudiarán dos casos de combustión incompleta que son de aplicación usual en la operación de plantas térmicas: la Combustión de Kissel, en la que los inquemados son el CO y el H<sub>2</sub>, y la Combustión de Ostwald, en la que hay un solo inquemado, el CO. Para ambos casos se encuentran soluciones gráficas que permiten una rápida evaluación de las condiciones globales de la combustión, la eficiencia de la combustión y la producción de contaminantes ambientales. Estos diagramas se pueden utilizar para supervisar una instalación de combustión. Las grandes calderas, por ejemplo, poseen instrumentos para analizar los gases de combustión. Debido a que estos instrumentos reciben los gases fríos, el agua condensa en la pesca de medición, y el análisis es en base seca. Se mide la fracción molar (% en volumen) de O<sub>2</sub> y de CO<sub>2</sub>, lo que permite saber rápidamente si hay inquemados. Con la medición de temperatura y un ábaco o tabla se pueden hallar las concentraciones de los inquemados.

## 2. 8. Combustión de Ostwald

### 2. 8. 1. Planteo general

La reacción química de la combustión incompleta de un hidrocarburo  $C_nH_m$  (no confundir  $n$  y  $m$  subíndices del número de átomos de carbono e hidrógeno en el hidrocarburo con  $n$ : número de moles y  $m$ : masa, definidos anteriormente), que contiene CO en los humos, es:



Se ha llamado  $x$  a los moles de CO y  $z$  a los moles de O<sub>2</sub> en los humos, para un mol de combustible.

Tenemos entonces los moles de humos secos:

$$n_s = n + 3.762\left(n + \frac{m}{4}\right) - 3.762\frac{x}{2} + 4.762z \quad (2.28)$$

Se definen las fracciones molares de CO<sub>2</sub> como  $\alpha$  y la de O<sub>2</sub> como  $\omega$ :

$$\alpha = \frac{n-x}{n_s} \quad (2.29)$$

$$\omega = \frac{z}{n_s} \quad (2.30)$$

Reordenamos la ecuación (2.28) para obtener:

$$n_s = \frac{n + 3.762 \left( \frac{n}{2} + \frac{m}{4} \right)}{1 - 4.762\omega - \frac{3.762}{2}\alpha} \quad (2.31)$$

Luego, con los valores medidos de  $\alpha$  y  $\omega$  obtenemos  $n_s$ .

### 2. 8. 2. Diagrama de Grebbel

Si no hay CO en los humos ( $x = 0$ ) podemos reordenar  $n_s$  para obtener

$$\alpha = \alpha_m (1 - 4.762\omega) \quad (2.32)$$

donde

$$\alpha_m = \alpha(x = z = 0) = \frac{n}{n + 3.762 \left( n + \frac{m}{4} \right)} \quad (2.33)$$

En el plano ( $\omega, \alpha$ ) la ecuación (2.32) se denomina la línea de Grebbel, y representa la combustión completa con exceso de aire.

Si definimos el exceso de aire como

$$e = \frac{z - \frac{x}{2}}{n + \frac{m}{4}} \quad (2.34)$$

podemos reordenar la ecuación (2.31) para obtener

$$\alpha = 1 - \omega \left( \frac{3.762}{e} + k + 1 \right) \quad (2.35)$$

Esta es la ecuación de una familia de rectas con foco en (0,1) cuya intersección con la línea de Grebbel define el exceso de aire. La Figura II.1 muestra la línea de Grebbel y las líneas de exceso de aire constante para la combustión completa.

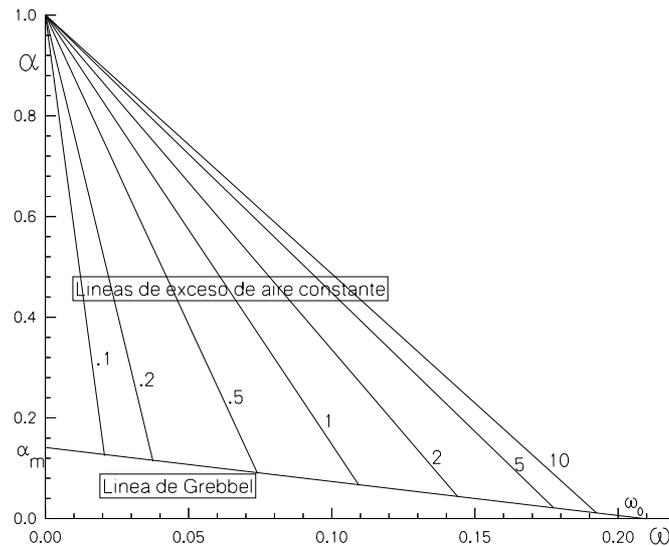


Figura II.1: Diagrama de Grebbel

### 2. 8. 3. Diagrama de Ostwald

Si llamamos  $\gamma$  a la fracción molar de CO en los humos secos:

$$\gamma = \frac{x}{n_s} \quad (2.36)$$

podemos operar con  $n_s$  para obtener

$$\alpha = \left( \frac{3.762}{2} \alpha_m - 1 \right) \gamma + \alpha_m (1 - 4.762 \omega) \quad (2.37)$$

La ecuación (2.37) representa líneas paralelas de concentración de CO constante, que forman el diagrama de Ostwald. La línea que corresponde a  $\gamma = 0$  es la línea de Grebbel.

Utilizando el exceso de aire podemos operar con  $n_s$  para obtener

$$\alpha = \frac{n + 2 \left( n + \frac{m}{4} \right) e - \omega \left\{ n + 2 \left[ n + 3.762 \left( n + \frac{m}{4} \right) + 4.762 \left( n + \frac{m}{4} \right) e \right] \right\}}{n + 3.762 \left( n + \frac{m}{4} \right) (1 + e)} \quad (2.38)$$

Esta ecuación representa una familia de líneas de exceso de aire constante. La línea de  $e = 0$  pasa por  $(\alpha_m, 0)$  y por  $(0, \alpha_m / (2 + \alpha_m))$ . Las líneas de exceso de aire constante tienen un foco en  $(1, -2)$ . La línea de  $e = \infty$  pasa por  $\omega = 1/4.762 = 0.21$ . El menor exceso de aire

corresponde al punto  $\alpha = \omega = 0$ , y resulta  $e = -n/2 (n + m/4)$  (al ser negativo indica un defecto de aire).

La Figura II.2 muestra las líneas de exceso de aire constante.

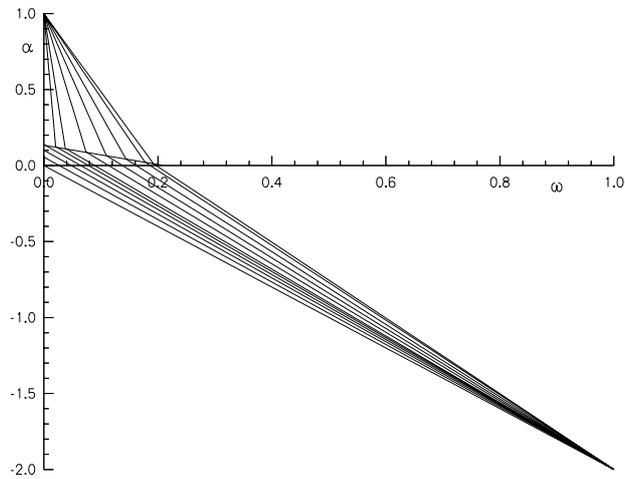


Figura II.2: Líneas de exceso de aire

La Figura II.3 muestra la parte central de la figura anterior, que forma el diagrama de Ostwald para la combustión incompleta con presencia de CO.

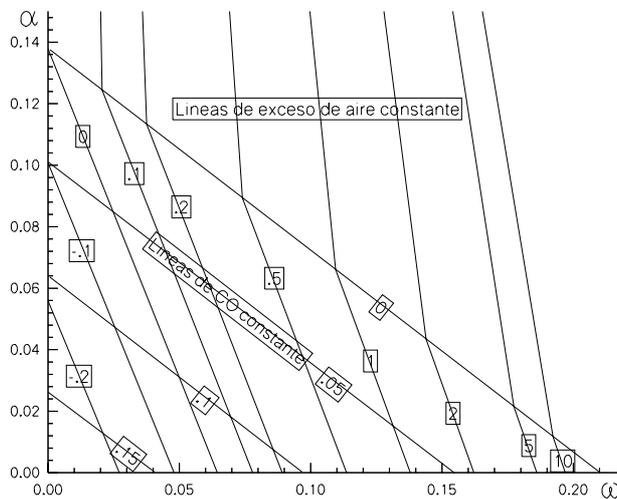


Figura II.2 Diagrama de Ostwald

### 2. 8. 4. Problema 4: Combustión de Ostwald

Obtener los parámetros característicos de la combustión de Ostwald de un propano comercial. Una muestra del mismo arroja la siguiente composición en volumen: 0.63% de  $C_2H_6$ , 87.48% de  $C_3H_8$  y 11.89% de  $C_4H_{10}$ . El análisis de los humos da un 5% de  $O_2$  ( $\omega$ ) y un 8% de  $CO_2$  ( $\alpha$ ).

Hallamos los números de átomos del combustible compuesto:

$$n = 0.0063 * 2 + 0.8748 * 3 + 0.1189 * 4 = 3.1126$$

$$m = 0.0063 * 6 + 0.8749 * 8 + 0.1189 * 10 = 8.2252$$

Con la ecuación (2.31) obtenemos  $n_s = 27.3187$  kmol humos secos/ kmol combustible, y con las (2.30), (2.29) y (2.34) obtenemos  $z$ ,  $x$  y el exceso:

$$x = 0.9271 \text{ kmol CO/ kmol humos}$$

$$z = 1.3659 \text{ kmol } O_2/ \text{ kmol humos}$$

$$e = 0.1746$$

Los cálculos restantes son inmediatos:

$$\text{Recta de CO constante: } \alpha = 0.1129 - 0.6572 \omega$$

$$\text{Recta de exceso de aire constante: } \alpha = 0.1895 - 2.1895 \omega$$

Composición de los humos secos

$$x_{CO_2} = 0.08 \text{ kmol } CO_2/ \text{ kmol humos secos}$$

$$x_{CO} = 0.0339 \text{ kmol CO/ kmol humos secos}$$

$$x_{O_2} = 0.05 \text{ kmol } O_2/ \text{ kmol humos secos}$$

$$x_{N_2} = 0.8361 \text{ kmol } N_2/ \text{ kmol humos secos}$$

Composición de los humos húmedos

$$x_{CO_2} = 0.0695 \text{ kmol } CO_2/ \text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{CO} = 0.0295 \text{ kmol CO/ kmol humos húmedos}$$

$$x_{H_2O} = 0.1308 \text{ kmol } H_2O/ \text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{O_2} = 0.0435 \text{ kmol } O_2/ \text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{N_2} = 0.7267 \text{ kmol } N_2/ \text{ kmol humos húmedos}$$

### 2. 8. 5. Utilización del Programa Comin, opción Ostwald

Los datos requeridos por el programa son:

- la fórmula molecular de cada hidrocarburo, admitiendo un máximo de 10,
- las fracciones molares,
- la concentración de CO<sub>2</sub> en los humos,
- la concentración de O<sub>2</sub> en los humos,

Es importante hacer notar que la lista de resultados incluye las rectas de CO y e constantes.

## RESULTADOS

Fórmula del hidrocarburo medio: C 3.113 H 8.225

Masa molecular de la mezcla de hidrocarburos.....	45.58 kg/kmol
Masa molecular de los humos húmedos.....	27.98 kg/kmol
Masa molecular de los humos secos.....	29.48 kg/kmol
Aire total real, en kmoles.....	28.911 kmol/kmol
Aire estequiométrico, en kmoles.....	24.614 kmol/kmol
Aire total real, en kg.....	18.301 kg/kg
Aire estequiométrico, en kg.....	15.581 kg/kg
Aire que reacciona, en kmoles.....	22.407 kmol/kmol
Aire que no reacciona, en kmoles.....	6.505 kmol/kmol
Exceso de aire (referido al aire total).....	0.175
Defecto de aire (referido sólo al aire que reacciona).....	0.090
Concentración de CO <sub>2</sub> máxima estequiométrica.....	0.138 kmol/kmol
Concentración máxima de CO <sub>2</sub> , en base a la concentración de O <sub>2</sub> ...	0.105 kmol/kmol
Humos secos, en kmoles.....	27.319 kmol/kmol
Humos secos, en kg.....	17.670 kg/kg
Humos húmedos, en kmoles.....	31.431 kmol/kmol
Humos húmedos, en kg.....	19.295 kg/kg

## COMPOSICION DE LOS HUMOS HUMEDOS

CO <sub>2</sub>	6.95 %
CO	2.95 %
H <sub>2</sub> O	13.08 %
O <sub>2</sub>	4.35 %

N<sub>2</sub>          72.67 %

#### COMPOSICION DE LOS HUMOS SECOS

CO<sub>2</sub>          8.00 %

CO             3.39 %

O<sub>2</sub>            5.00 %

N<sub>2</sub>            83.61 %

#### RECTAS CARACTERISTICAS

Recta de CO constante, que pasa por el punto de trabajo:

Ordenada en el origen: 0.1129

Pendiente:          -0.6571

Recta de exceso de aire constante, que pasa por el punto de trabajo:

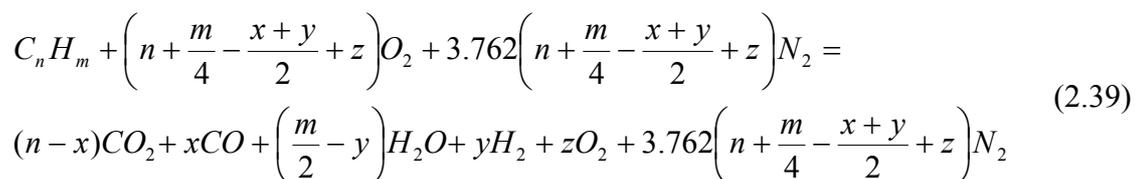
Ordenada en el origen: 0.1895

Pendiente:          -2.1895

## 2. 9. Combustión de Kissel

### 2. 9. 1. Planteo general

La reacción química incompleta de un hidrocarburo  $C_nH_m$  con CO y H<sub>2</sub> en los humos es:



Se ha llamado  $y$  a los kmoles de H<sub>2</sub> en los humos, para un kmol de combustible.

Los moles de los inquemados y de O<sub>2</sub> en los productos no pueden obtenerse por balance de especies atómicas y es necesario plantear alguna otra relación entre los inquemados. Se considera entonces la llamada reacción del gas de agua



que se asume en equilibrio, por lo que las reacciones directa e inversa deberán tener iguales velocidades de reacción. Se plantea entonces:

$$k_d[\text{CO}_2][\text{H}_2] = k_i[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] \quad (2.41)$$

El cociente de las constantes de reacción directa e inversa  $k_d/k_i$  es la constante de equilibrio de la reacción, denominada  $K$ :

$$K = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = \frac{x\left(\frac{m}{2} - y\right)}{(n-x)y} \quad (2.42)$$

Para estimar  $K$  en función de la temperatura de los humos se pueden utilizar las siguientes aproximaciones empíricas:

$$K = 3.4 \times 10^{-6} t^2 - 2.08 \times 10^{-3} t + 0.39 \quad (500^\circ\text{C} \leq t \leq 1000^\circ\text{C}) \quad (2.43)$$

$$K = 4.28 \times 10^{-3} t - 2.57 \quad (1000^\circ\text{C} \leq t \leq 1500^\circ\text{C}) \quad (2.44)$$

Para un combustible dado  $n$  y  $m$  son conocidos. Si se miden la temperatura y las concentraciones de  $\text{CO}_2$  ( $n-x$ ) y oxígeno ( $z$ ) de los humos, el problema tiene solución.

La combustión de Kissel puede plantearse en forma gráfica. Partimos de

$$n_s = n + 3.762\left(n + \frac{m}{4}\right) - 3.762 \frac{x+y}{2} + 4.762z + y \quad (2.45)$$

El número de moles de los humos secos es función de  $z$ . Sin embargo, el número de moles de  $\text{CO}_2$  ( $n-x$ ) no lo es. Cuando  $z = 0$  tendremos  $\omega = 0$  y

$$\alpha_1 = \frac{n-x}{n_s(z=0)} \quad (2.46)$$

Pero como

$$n_s(z=0) = n_s - 4.762z = n_s(1 - 4.762\omega) \quad (2.47)$$

resulta

$$\alpha_1(1 - 4.762\omega)n_s = n - x = \alpha n_s \quad (2.48)$$

y finalmente

$$\alpha = \alpha_1(1 - 4.762\omega) \quad (2.49)$$

En el plano ( $\alpha-\omega$ ) esta es la ecuación de una línea recta, la línea de Grebbel, que pasa por los puntos  $(\alpha_1, 0)$  y  $(0, \omega_1)$ , donde  $\omega_1 = 1/4.762 = 0.21$ . Esta línea representa todas las posibles fracciones molares de  $\text{CO}_2$ , en base seca, para las distintas fracciones molares de  $\text{O}_2$ , también en base seca.

Las líneas verticales corresponden a  $\omega = z/n_s = \text{constante}$ , y representan los casos de contenido constante de oxígeno en los humos secos.

Debido a la no linealidad de la relación entre  $x$  e  $y$  en la ecuación de gas de agua las líneas de exceso de aire constante y contenido de CO constante no son rectas, y deben obtenerse resolviendo el sistema de ecuaciones para cada valor de  $\omega$ .

La Figura II.4 muestra la línea de Grebbel y las líneas de exceso de aire y de CO constantes:

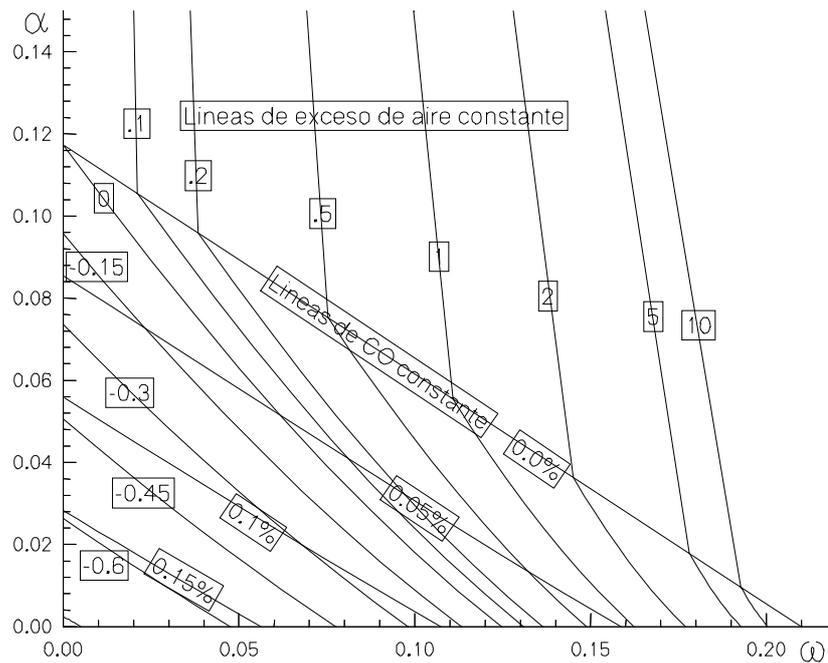


Figura II.4: Diagrama de Kissel

### 2.9.2. Problema 5: Combustión de Kissel

Estudiar la combustión de Kissel del metano, para una temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ . El análisis de los humos secos da una fracción molar de  $\text{CO}_2$  ( $\alpha$ ) de 0.100 y una fracción molar de  $\text{O}_2$  ( $\omega$ ) de 0.025.

Para el metano  $n = 1$ ,  $m = 4$ .

Calculamos el valor de  $K$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ , obteniendo  $K = 1.7066$ .

Asumimos un valor de  $n_s$  y calculamos

$$n - x = \alpha n_s$$

$$z = \omega n_s$$

Obtenemos  $x$ ,  $y$  con  $K$  y  $x$  obtenemos  $y$  de la ecuación (2.42). Verificamos

$$n_s = n + 3.762 \left( n + \frac{m}{4} \right) - 3.762 \frac{x+y}{2} + 4.762z + y$$

e iteramos para resolver. Obtenemos:

$$n_s = 9.5144 \text{ kmol humos secos/ kmol combustible}$$

$$x = 0.0485 \text{ kmol CO/ kmol humos}$$

$$y = 0.058 \text{ kmol H}_2/\text{ kmol humos}$$

$$z = 0.2379 \text{ kmol O}_2/\text{ kmol humos}$$

Composición de los humos secos

$$x_{CO_2} = 0.1 \text{ kmol CO}_2/\text{ kmol humos secos}$$

$$x_{CO} = 0.0051 \text{ kmol CO/ kmol humos secos}$$

$$x_{H_2} = 0.0061 \text{ kmol H}_2/\text{ kmol humos secos}$$

$$x_{O_2} = 0.025 \text{ kmol O}_2/\text{ kmol humos secos}$$

$$x_{N_2} = 0.8638 \text{ kmol N}_2/\text{ kmol humos secos}$$

Composición de los humos húmedos

$$x_{CO_2} = 0.083 \text{ kmol CO}_2/\text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{CO} = 0.0042 \text{ kmol CO/ kmol humos húmedos}$$

$$x_{H_2O} = 0.1695 \text{ kmol H}_2/\text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{H_2} = 0.0051 \text{ kmol H}_2/\text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{O_2} = 0.0208 \text{ kmol O}_2/\text{ kmol humos húmedos}$$

$$x_{N_2} = 0.7174 \text{ kmol N}_2/\text{ kmol humos húmedos}$$

### 2. 9. 3. Utilización del Programa Comin, opción Kissel

La opción Kissel del programa Comin sustituye totalmente al diagrama de Kissel, permitiendo efectuar el balance de masa de la combustión en forma rápida y efectiva, y obtener sus parámetros característicos. Los datos requeridos por el programa son los mismos que para la opción Ostwald, además de la temperatura.

Considérese en una combustión de Kissel, el punto P representado en la Figura II.5. Por el punto P pasa una recta  $r$  que determina una concentración máxima relativa  $\alpha_1$  de  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, son válidas todas las concentraciones  $\alpha$  de  $\text{CO}_2$  tales que  $\alpha \leq \alpha'$  siendo  $\alpha'$  la concentración de  $\text{CO}_2$  que corresponde a la combustión completa. El programa nos indica siempre el valor  $\alpha'$  de para cada  $\omega$  introducido.

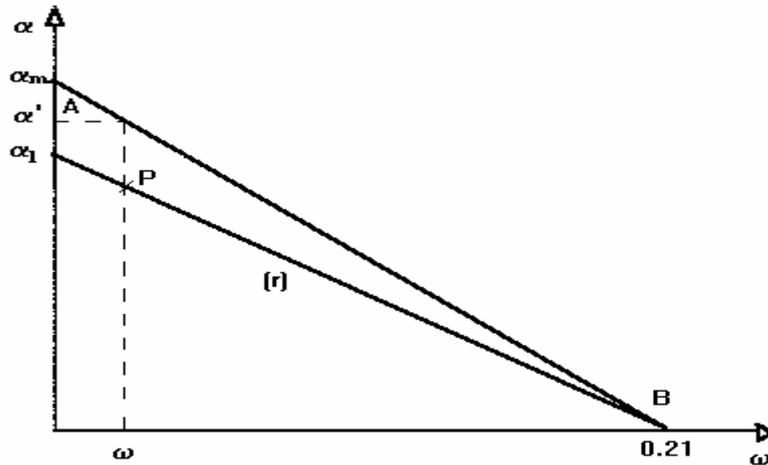


Figura II.5

La salida del programa, para el problema 5 es la siguiente:

## RESULTADOS

Fórmula del hidrocarburo medio: C 1.000 H 4.000

Masa molecular de la mezcla de hidrocarburos.....	16.00 kg/kmol
Masa molecular de los humos húmedos.....	27.59 kg/kmol
Masa molecular de los humos secos.....	29.54 kg/kmol
Temperatura del hogar.....	1000.00 °C
Constante de equilibrio de la reacción del gas de agua.....	1.710
Aire total, en kmoles.....	10.403 kmol/kmol
Aire estequiométrico, en kmoles.....	9.524 kmol/kmol
Aire total, en kg.....	18.758 kg/kg
Aire estequiométrico, en kg.....	17.173 kg/kg
Aire que reacciona, en kmoles.....	9.270 kmol/kmol
Aire que no reacciona, en kmoles.....	1.133 kmol/kmol
Exceso de aire (referido al aire total).....	0.092

Defecto de aire (referido sólo al aire que reacciona).....	0.027
Concentración de CO <sub>2</sub> máxima estequiométrica.....	0.117 kmol/kmol
Concentración máxima de CO <sub>2</sub> , en base a la concentración de O <sub>2</sub> ...	0.103 kmol/kmol
Humos secos, en kmoles.....	9.514 kmol/kmol
Humos secos, en kg.....	17.566 kg/kg
Humos húmedos, en kmoles.....	11.456 kmol/kmol
Humos húmedos, en kg.....	19.751 kg/kg

#### COMPOSICIÓN DE LOS HUMOS HÚMEDOS

CO <sub>2</sub>	8.30 %
CO	0.42 %
H <sub>2</sub> O	16.95 %
H <sub>2</sub>	0.51 %
O <sub>2</sub>	2.08 %
N <sub>2</sub>	71.74 %

#### COMPOSICIÓN DE LOS HUMOS SECOS

CO <sub>2</sub>	10.00 %
CO	0.51 %
H <sub>2</sub>	0.61 %
O <sub>2</sub>	2.50 %
N <sub>2</sub>	86.38 %

### Unidad III: Termoquímica

#### 3. 1. Calores estándar de formación

El calor estándar de formación de una sustancia,  $\Delta H_f^\circ$  (kcal/mol), se define como el calor involucrado cuando se forma un mol de sustancia a partir de sus elementos en sus respectivos estados estándar. La temperatura estándar es de 298.15K (25°C) y la presión estándar es de 1 atmósfera.

El calor estándar de formación también se puede presentar como la entalpía de una sustancia en su estado estándar,  $\Delta H_f^\circ$ , referida a los elementos en sus estados estándar, a la misma temperatura. El subíndice  $_f$  indica la formación del compuesto y el supraíndice  $^\circ$  se refiere a que todos los reactantes y productos están en su estado estándar.

El estado estándar de los elementos se refiere a su estado de agregación. Por convención, la entalpía de cada elemento en su estado estándar es cero, o lo que es lo mismo, el calor estándar de formación de dicho elemento vale cero. Por ejemplo,  $H_{2(g)}$ ,  $O_{2(g)}$ ,  $N_{2(g)}$ ,  $C_{(s, \text{grafito})}$ ,  $Cl_{2(g)}$ ,  $F_{2(g)}$ ,  $Fe_{(s)}$ ,  $Ar_{(g)}$ ,  $Na_{(s)}$ ,  $He_{(g)}$ ,  $K_{(s)}$ , etc.

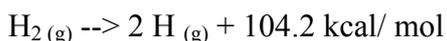
#### Ejemplos

a) Considere el calor estándar de formación del  $CO_2$ .

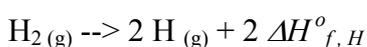


Si cuando se produce la formación de un compuesto, el sistema libera calor al medio (es decir, el medio absorbe el calor entregado por el sistema en la reacción exotérmica), entonces el  $\Delta H_f^\circ$  del compuesto es negativo.

b) Considere la reacción



que genéricamente se puede escribir como



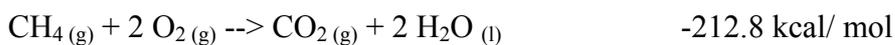
siendo  $(\Delta H_f^\circ)_{H, 298K} = 52.1 \text{ kcal/g mol}$ . Es decir, cuando el sistema absorbe calor del medio para la formación de un compuesto, el  $\Delta H_f^\circ$  del compuesto es positivo (reacción endotérmica).

Es importante mencionar que las sustancias con grandes calores estándar positivos de formación tienden a ser especies químicamente más activas.

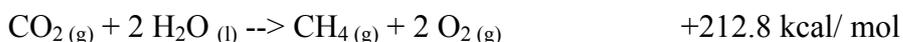
### 3. 2. Leyes termoquímicas

1 - A. L. Lavoisier y P. S. Laplace (1780) enunciaron una ley que establece que: *“la cantidad de calor que debe suministrarse a un compuesto para descomponerlo en sus partes es igual a la involucrada cuando se forma dicho compuesto a partir de sus elementos”*. Una forma más general de enunciar esta ley es decir que *“el intercambio de calor que acompaña a una reacción química en una dirección es exactamente igual en magnitud, pero de signo contrario, al calor asociado con la misma reacción en sentido inverso”*.

#### Ejemplo



y

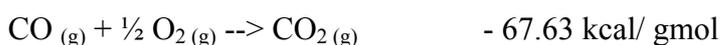


si ambas reacciones ocurren a 298K.

2 - En 1840, G. H. Hess desarrolló la ley de la suma de calores constantes. Esta ley sostiene que *“la resultante del calor intercambiado a presión o volumen constantes, en una dada reacción química, es la misma si tiene lugar en una o varias etapas”*. Esto significa que el calor neto de reacción depende solamente de los estados inicial y final.

#### Ejemplo

Calcule el calor estándar de formación del  $\text{CO}_2$ , a partir de la siguiente reacción química



**Respuesta**

$$(\Delta H_f^\circ)_{CO_2, 298K} = -94.05 \text{ kcal/gmol}$$

En la Tabla III.1 se indica el calor estándar de formación de distintas sustancias, a 298K.

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)	Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mol)
C (g)	170.890	H (g)	52.100
C (c, diamante)	0.450	H <sub>2</sub> (g)	0.000
C (c, grafito)	0.000	H <sub>2</sub> O (g)	-57.798
CO (g)	-26.420	H <sub>2</sub> O (l)	-68.320
CO <sub>2</sub> (g)	-94.054	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-31.830
CH <sub>4</sub> (g)	-17.895	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-44.840
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-20.236	I (g)	25.633
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-24.820	I <sub>2</sub> (c)	0.000
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-29.812	N (g)	113.000
i C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-31.452	NH <sub>3</sub> (g)	-10.970
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g)	-35.000	N <sub>2</sub> (g)	0.000
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	19.820	NO	21.580
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (g)	11.950	NO <sub>2</sub>	7.910
CH <sub>2</sub> O (g)	-27.700	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.000
CH <sub>3</sub> OH(g)	-48.080	Na (g)	25.755
CH <sub>3</sub> OH(l)	-57.020	Na (c)	0.000
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	54.190	O (g)	59.559
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	12.540	O <sub>2</sub> (g)	0.000
Cl (g)	28.922	O <sub>3</sub> (g)	34.200
Cl <sub>2</sub> (g)	0.000	S	66.680
HCl (g)	-22.063	SO <sub>2</sub> (g)	-70.947
HCN (g)	32.300	SO <sub>3</sub> (g)	-94.590
F <sub>2</sub> (g)	0.000	H <sub>2</sub> S (g)	-4.880

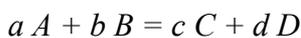
Tabla III.1. Calor de formación,  $\Delta H_f^\circ$  (kcal/mol).

### 3.3. Calor de reacción

La Termoquímica es una ciencia que tiene que ver con el intercambio de calor asociado a una reacción química. En otras palabras, se puede decir que tiene que ver fundamentalmente con la conversión de energía química a energía calórica y viceversa.

El intercambio de calor asociado a una reacción química es, en general, una cantidad indefinida y depende del camino. Sin embargo, si el proceso se realiza a presión o volumen constante, el calor intercambiado tiene un valor definido. Dicho valor está determinado sólo por el estado inicial y final del sistema. Esta es la razón por la cual el intercambio de calor en las reacciones químicas se mide en condiciones de presión o volumen constante.

Para calcular el calor de reacción estándar, se procede de la siguiente forma. Si se tiene una reacción química, caracterizada por la ecuación



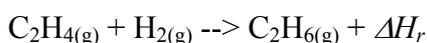
el calor de reacción en un estado estándar será

$$\Delta H_r^o = c \Delta H_{f,C}^o + d \Delta H_{f,D}^o - a \Delta H_{f,A}^o - b \Delta H_{f,B}^o$$

Es decir, el calor de reacción en condiciones estándar, se calcula como la sumatoria de los calores estándar de formación de cada producto por su respectivo coeficiente, menos la sumatoria de los calores estándar de formación de cada reactante, por su respectivo coeficiente.

#### Ejemplo

Determine el calor de reacción para



a partir de los siguientes calores de reacción a 298.15K.

- i)  $C_2H_4(g) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 2 H_2O(l) - 337.3 \text{ kcal/ mol}$
- ii)  $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l) - 68.3 \text{ kcal/ mol}$
- iii)  $C_2H_6(g) + 3 \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + 3 H_2O(l) - 372.8 \text{ kcal/ mol}$

#### Respuesta

$$\Delta H_r = - 32.8 \text{ kcal/ mol}$$

El calor de combustión puede ser considerado como un caso particular del calor de reacción. El **calor de combustión** de una sustancia es el calor liberado cuando un mol de combustible (por lo general un hidrocarburo) reacciona con el oxígeno para dar H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

### Ejemplo

Calcule el calor de combustión del C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en condiciones estándar.

### Respuesta

$$\Delta H^{\circ}_r = - 341.16 \text{ kcal}$$

Cuando el calor de reacción es negativo, dicho calor es liberado o entregado por el sistema, y el proceso se llama *exotérmico*. Si en cambio, el calor es positivo, el calor debe ser absorbido por el sistema durante la reacción química y el proceso se denomina *endotérmico*.

A veces, se necesita calcular el calor de reacción a una temperatura T, distinta de 298K (T<sub>0</sub>). En estos casos, se puede demostrar que el calor de reacción a una temperatura T se calcula como

$$\Delta H^{\circ}_{r, T} = c \left( \Delta H^{\circ}_{f, C} + \int_{T_0}^T C_{p, C} dT \right) + d \left( \Delta H^{\circ}_{r, D} + \int_{T_0}^T C_{p, D} dT \right) + \\ - a \left( \Delta H^{\circ}_{r, A} + \int_{T_0}^T C_{p, A} dT \right) - b \left( \Delta H^{\circ}_{r, B} + \int_{T_0}^T C_{p, B} dT \right)$$

donde  $C_p$  es el calor específico a presión constante (o capacidad calorífica molar) y se encuentra tabulado para distintas temperaturas para la mayoría de las sustancias químicas. Dado que  $C_p$  depende sólo de T, se lo suele representar por una serie de potencias en T, de la forma

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$$

En las siguientes tablas se presentan valores de calor específico  $C_p$  (cal/mol K) para diferentes sustancias, en un rango de temperaturas entre 298.15 y 5000K. Se recuerda que  $C_p$  (m<sup>2</sup>/seg<sup>2</sup> K = J/ kg K) =  $C_p$  (cal/ mol K) \* 4184 J/ cal.

T (K)	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	O <sub>(g)</sub>	H <sub>(g)</sub>	N <sub>(g)</sub>	C <sub>(s, grafito)</sub>
298.15	7.017	6.892	6.960	5.2364	4.9680	4.9680	2.066
300	7.019	6.895	6.961	5.2338	4.9680	4.9680	2.083
400	7.194	6.974	6.991	5.1341	4.9680	4.9680	2.851
500	7.429	6.993	7.070	5.0802	4.9680	4.9680	3.496
600	7.670	7.008	7.197	5.0486	4.9680	4.9680	4.03
700	7.885	7.035	7.351	5.0284	4.9680	4.9680	4.43
800	78.064	7.078	7.512	5.0150	4.9680	4.9680	4.75
900	8.212	7.139	7.671	5.0055	4.9680	4.9680	4.98
1000	8.335	7.217	7.816	4.9988	4.9680	4.9680	5.14
1100	8.449	7.308	7.947	4.9936	4.9680	4.9680	5.27
1200	8.530	7.404	8.063	4.9894	4.9680	4.9680	5.42
1300	8.608	7.505	8.165	4.9864	4.9680	4.9680	5.57
1400	8.676	7.610	8.253	4.9838	4.9680	4.9680	5.67
1500	8.739	7.713	8.330	4.9819	4.9680	4.9680	5.76
1600	8.801	7.814	8.399	4.9805	4.9680	4.9680	5.83
1700	8.859	7.911	8.459	4.9792	4.9680	4.9681	5.90
1800	8.917	8.004	8.512	4.9784	4.9680	4.9683	5.95
1900	8.974	8.092	8.560	4.9778	4.9680	4.9685	6.00
2000	9.030	8.175	8.602	4.9776	4.9680	4.9690	6.05
2100	9.085	8.254	8.640	4.9778	4.9680	4.9697	6.10
2200	9.140	8.328	8.674	4.9784	4.9680	4.9708	6.14
2300	9.195	8.398	8.705	4.9796	4.9680	4.9724	6.18
2400	9.249	8.464	8.733	4.9812	4.9680	4.9746	6.22
2500	9.302	8.526	8.759	4.9834	4.9680	4.9777	6.26
2750	9.431	8.667	8.815	4.9917	4.9680	4.9990	6.34
3000	9.552	8.791	8.861	5.0041	4.9680	5.0108	6.42
3250	9.663	8.899	8.900	5.0207	4.9680	5.0426	6.50
3500	9.763	8.993	8.934	5.0411	4.9680	5.0866	6.57
3750	9.853	9.076	8.963	5.0649	4.9680	5.1437	6.64
T (K)	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	O <sub>(g)</sub>	H <sub>(g)</sub>	N <sub>(g)</sub>	C <sub>(s, grafito)</sub>
4000	9.933	9.151	8.989	5.0914	4.9680	5.2143	6.72

4250	10.003	9.220	9.013	5.1199	4.9680	5.2977	
4500	10.063	9.282	9.035	5.1495	4.9680	5.3927	
4750	10.115	9.338	9.056	5.1799	4.9680	5.4977	
5000	10.157	9.389	9.076	5.2101	4.9680	5.6109	

Tabla III.2a. Calor específico,  $C_p$  (cal/ mol K).

T (K)	$C_{(g)}$	$CO_{(g)}$	$NO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
298.15	4.9803	6.965	7.137	8.025	8.874
300	4.9801	6.965	7.134	8.026	8.894
400	4.9747	7.013	7.162	8.185	9.871
500	4.9723	7.120	7.289	8.415	10.662
600	4.9709	7.276	7.468	8.677	11.311
700	4.9701	7.451	4.657	8.959	11.849
800	4.9697	7.624	7.833	9.254	12.300
900	4.9693	7.787	7.990	9.559	12.678
1000	4.9691	7.932	8.126	9.861	12.995
1100	4.9691	8.058	8.243	10.145	13.26
1200	4.9697	8.167	8.342	10.413	13.49
1300	4.9705	8.265	8.426	10.668	13.68
1400	4.9725	8.349	8.498	10.909	13.85
1500	4.9747	8.419	8.560	11.134	13.99
1600	4.9783	8.481	8.614	11.34	14.1
1700	4.9835	8.536	8.660	11.53	14.2
1800	4.9899	8.585	8.702	11.71	14.3
1900	4.9880	8.627	8.738	11.87	14.4
2000	5.0075	8.665	8.771	12.01	14.5
2100	5.0189	8.699	8.801	12.14	14.6
2200	5.0316	8.730	8.828	12.26	14.6
T (K)	$C_{(g)}$	$CO_{(g)}$	$NO_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
2300	5.0455	8.758	8.852	12.37	14.7
2400	5.0607	8.784	8.874	12.47	14.8

2500	5.0769	8.806	8.895	12.56	14.8
2750	5.1208	8.856	8.941	12.8	14.9
3000	5.1677	8.898	8.981	12.9	15.0
3250	5.2150	8.933	9.017	13.1	15.1
3500	5.2610	8.963	9.049	13.2	15.2
3750	5.3043	8.990	9.079	13.2	15.3
4000	5.3442	9.015	9.107	13.3	15.3
4250	5.3800	9.038	9.133	13.4	15.4
4500	5.4115	9.059	9.158	13.4	15.5
4750	5.6375	9.078	9.183	13.5	15.5
5000	5.9351	9.096	9.208	13.5	15.6

Tabla III.2b. Calor específico, Cp (cal/ mol K).

Los calores de reacción se pueden usar para determinar calores de formación de las sustancias. Por ejemplo, a partir de calores de combustión medidos experimentalmente en el laboratorio, se pueden determinar los calores de formación de algunos compuestos.

### Ejemplo

Deduzca el calor de formación del CH<sub>4</sub> a partir de los calores de formación del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y el calor de combustión del CH<sub>4</sub>.

### Respuesta

$$\Delta H_{f, CH_4(g)}^{\circ} = \Delta H_{f, CO_2(g)}^{\circ} + 2 \Delta H_{f, H_2O(g)}^{\circ} - \Delta H_r$$

### 3. 4. Cálculo aproximado de la temperatura adiabática de llama ( $T_f$ )

Consideremos que se lleva a cabo un proceso de combustión completa en forma adiabática y que no se produce trabajo ni hay cambios en la energía cinética ni potencial. En dichos procesos, la temperatura de los productos se denomina temperatura adiabática de llama. Es la temperatura máxima que se puede alcanzar para los reactantes dados, porque cualquier transferencia de calor de los reactantes o cualquier combustión incompleta tendería a disminuir la temperatura de los productos.

La temperatura adiabática de llama puede controlarse con el exceso de aire utilizado.

### Ejemplo

Calcular la temperatura adiabática de llama del vapor de agua luego de la reacción entre  $H_2$  y  $O_2$  gaseosos.

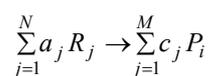
### Respuesta

$T_f \approx 5000K$ .

Con este procedimiento se obtiene  $T_f$  en forma aproximada ya que si  $T_f$  es muy alta, se pueden producir otras reacciones exotérmicas.

## 3. 5. Ecuación de entalpía

Cualquier ecuación química se puede expresar genéricamente como



donde  $R_j$  son los  $N$  reactantes y  $P_j$  son los  $M$  productos y  $a_j$  y  $c_j$  son los respectivos coeficientes.

En general, los reactantes pueden no estar a su temperatura estándar  $T_0$ , sino a una temperatura inicial  $T_i$ , que puede ser mayor o menor que la estándar.

Para llevar los reactivos desde la temperatura inicial  $T_i$  hasta la temperatura  $T_0$  donde se producirá la reacción y luego calentar los productos hasta la temperatura  $T_f$  se necesitará un

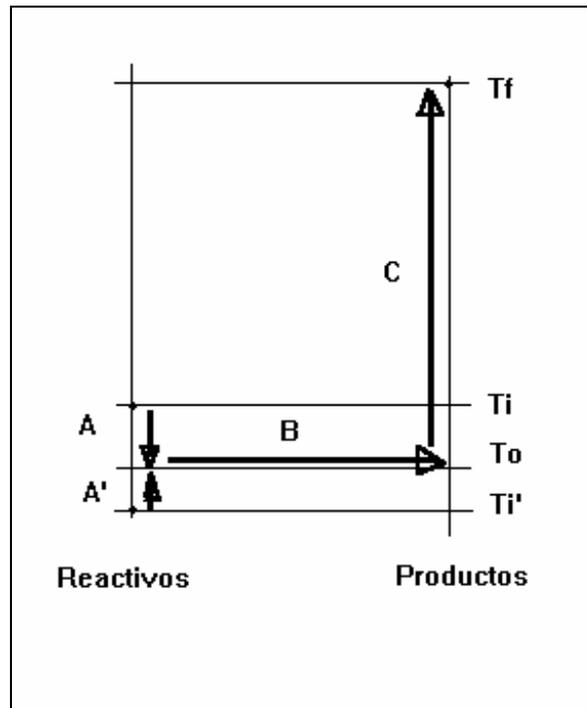
$\Delta H = A$  (o  $A'$ ) + B + C con

$$A = -\sum_{j=1}^N a_j (H^{\circ}_{T_i} - H^{\circ}_{T_0})_j = -\sum_{j=1}^N a_j [(H^{\circ}_{T_i} - H^{\circ}_{T_0}) - (H^{\circ}_{T_0} - H^{\circ}_{T_0})]_j$$

$$B = \sum_{j=1}^N c_j (\Delta H_f^o)_{T0,j} - \sum_{j=1}^N a_j (\Delta H_f^o)_{T0,j}$$

y

$$C = \sum_{j=1}^N c_i (H^o_{Tf} - H^o_{T0})_j = \sum_{j=1}^N c_i [(H^o_{Tf} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0)]_j$$



Entonces,

$$\Delta H = -\sum_{j=1}^N a_i [(H^o_{Ti} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0)]_j + \sum_{j=1}^N c_j (\Delta H_f^o)_{T0,j} - \sum_{j=1}^N a_j (\Delta H_f^o)_{T0,j} +$$

$$+ \sum_{j=1}^N c_i [(H^o_{Tf} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0)]_j$$

Reordenando la ecuación anterior

$$\Delta H = \sum_{j=1}^N c_i [(H^o_{Tf} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0)]_j + \sum_{j=1}^N c_j (\Delta H_f^o)_{T0,j}$$

$$- \sum_{j=1}^N a_i [(H^o_{Ti} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0)]_j + \sum_{j=1}^N a_j (\Delta H_f^o)_{T0,j}$$

Es decir,

$$\Delta H = \sum_{j=1}^N c_j \left\{ \left[ (H^o_{Tf} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0) \right] + \sum_{j=1}^N c_j \left( \Delta H^o_f \right)_{T0} \right\} - \sum_{i=1}^N a_i \left\{ \left[ (H^o_{Ti} - H^o_0) - (H^o_{T0} - H^o_0) \right] + \sum_{j=1}^N a_j \left( \Delta H^o_f \right)_{T0} \right\}$$

Para un proceso adiabático  $\Delta H = 0$ .

A continuación se presenta la tabla III.3 con valores de  $H^o_T - H^o_0$  (kcal/ kmol) para distintas sustancias.

T (K)	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	CO(g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2(g)</sub>	CH <sub>4(g)</sub>
298.15	2069.8	2023.8	2072.3	2072.63	2367.7	2238.11	2397
300	2082.7	2036.5	2085.1	2085.45	2382	2254.6	2413
400	2792.4	2731	2782.4	2783.8	3194	3194.8	3323
500	3742.2	3429.5	3485	3490	4025.5	4222.8	4365
600	4279.2	4128.6	4198	4209.5	4882.2	5322.4	5549
700	5057.4	4831.5	4925.3	4945.8	5771.5	6481.3	6871
800	5852.1	5537.4	5668.6	5699.8	6689.6	7689.4	8321
900	6669.6	6248	6428	6470.6	7634.7	8939.9	9887
1000	7497.1	6965.8	7202.5	7256.5	8608	10222	11560
1100	8335.2	7692	7991.5	8056.2	9606.3	11536	13320
1200	9183.9	8427.5	8792.8	8867.8	10630	12872	15170
1300	10041	9173.2	9604.7	9689.9	11679	14234	17100
1400	10905.1	9928.7	10425.4	10520.9	12753	15611	19090
1500	11776.4	10694.2	11253.6	11358.8	13848	17004	21130
1600	12654	11470.7	12090.4	12204	14966	18400	
1700	13537	12257.2	12993.6	13055	16106	19820	
1800	14425	13053.2	13782.4	13911	17264	21260	
1900	15320	13858.2	14636.5	14722	18440	22690	
T (K)	O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	CO(g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2(g)</sub>	CH <sub>4(g)</sub>
2000	16218	14671.6	15494.8	15636	19630	24140	

2100	17123	15493	16357.1	16505	20834	25600	
2200	18036	16322	17223.1	17376	22053	27060	
2300	18952	17158.2	18092.3	18251	23283	28520	
2400	19874	18001.2	18964.3	19128	24521	30000	
2500	20800	18850.5	19839	20007	25770	31480	
2750	23141	21001.5	22036	22215	28930	35200	
3000	25515	23185.8	24254.4	24434	32160	38940	
3250	27914	25398	26465	26663	35393	42710	
3500	30342	27635	28697	28900	38675	46520	
3750	32794	29893	30934	31144	42000	50330	
4000	35264	32172	33176	33395	45360	54160	
4250	37757	34468	35428	35651	48705	58010	
4500	40271	36780	37688	37913	52065	61880	
4750	42793	39107	39948	40180	55433	65740	
5000	45320	41449	42220	42452	58850	69650	

Tabla III.3. Diferencia de entalpías,  $H^{\circ}_T - H^{\circ}_0$  (kcal/ kmol).**Ejemplo**

Determinar la temperatura adiabática de llama y la concentración de los productos para la siguiente reacción química a  $T_i = 298\text{K}$ .

**Respuesta**

$T_f = 1732\text{K}$ .

### **Unidad IV: Cinética química**

El objetivo de la cinética química es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los factores de los que dependen dichas velocidades. De estos factores, los más importantes son la concentración y la temperatura. Haciendo un estudio sistemático de los efectos de estos factores sobre las velocidades, se pueden sacar conclusiones sobre el mecanismo por el que se verifican las reacciones químicas.

Esta unidad se referirá principalmente a las leyes cinéticas y al análisis de los resultados experimentales empleando conceptos sencillos y se determinará la forma en que las velocidades dependen de la concentración.

#### **4. 1. Velocidad de reacción**

La velocidad o “rapidez” de una reacción química se puede expresar de varias formas. A veces, conviene medir la concentración  $x$  de un producto de reacción a diversos tiempos. En la curva  $a$  de la Figura IV.1 se muestra esquemáticamente cómo puede variar esta concentración con el tiempo. La velocidad en un instante determinado se puede deducir de la pendiente  $dx/dt$  de la curva en el punto que corresponde a dicho instante. Si las unidades de concentración se toman en moles/ litro, las unidades de velocidad serán moles/litro.seg.

También se puede tomar como referencia la concentración de uno de los reactivos en función del tiempo, con lo que se obtendría la curva  $b$  de la Figura IV.1. En este caso, las pendientes  $dc/dt$  son de signo negativo. Por lo tanto, habrá que tenerlo en cuenta y enunciar la velocidad como  $-dc/dt$ .

Es importante hacer notar que la velocidad de una reacción química puede presentar un valor numérico diferente según la forma en que se la defina y mida. Por ejemplo, si se considera la reacción



Debido a que por cada mol de nitrógeno que reacciona se forman 2 moles de amoníaco, es evidente que la velocidad de formación del  $NH_3$ ,  $v_{NH_3}$ , será el doble de la velocidad de desaparición del  $N_2$ ,  $v_{N_2}$ .

$$v_{NH_3} = \frac{d[NH_3]}{dt} = -2 \frac{d[N_2]}{dt} = 2 v_{N_2} \quad (4.2)$$

Por la misma razón, la velocidad de desaparición del hidrógeno,  $v_{H_2}$ , es el triple de la velocidad de desaparición del nitrógeno,  $v_{N_2}$ .

$$v_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = -3 \frac{d[N_2]}{dt} = 3v_{N_2} \quad (4.3)$$

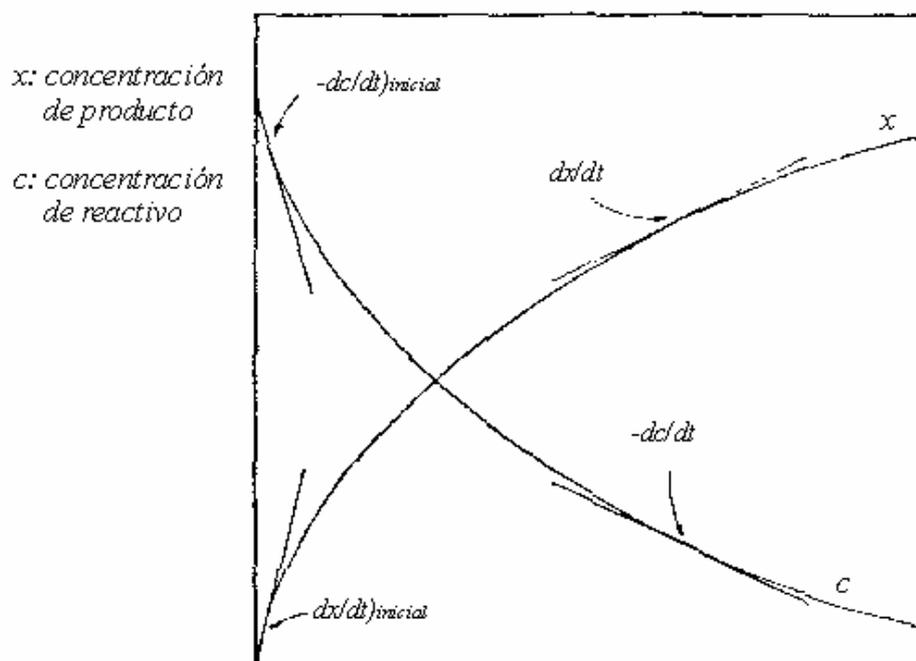


Figura IV.1: representación gráfica de la variación de la concentración de un producto o reactivo en función del tiempo

## 4. 2. Orden de reacción

En algunas reacciones, las velocidades son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia. Sólo en esos casos, conviene hablar de orden de reacción.

Si la velocidad es directamente proporcional a una sola concentración, se tendrá que

$$v = k c \quad (4.4)$$

y se dice que la reacción es de primer orden. Un ejemplo de este tipo de reacción es la descomposición del etano en fase gaseosa



En las condiciones experimentales usuales, la velocidad de aparición del eteno (igual a la desaparición de etano) es proporcional a la primera potencia de la concentración del etano.

El término segundo orden se aplica a dos tipos de reacciones: aquellas cuya velocidad es proporcional al cuadrado de una sola concentración

$$v = k c^2 \quad (4.6)$$

y a aquellas cuya velocidad es proporcional al producto de dos concentraciones de diferentes reactivos.

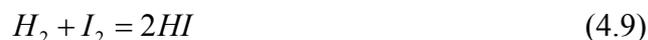
$$v = k c_A c_B \quad (4.7)$$

Un ejemplo del primer tipo es la descomposición del yoduro de hidrógeno gaseoso



en que la velocidad de izquierda a derecha es proporcional al cuadrado de la concentración de yoduro de hidrógeno.

La velocidad de reacción inversa es proporcional al producto de las concentraciones de yodo e hidrógeno, y en consecuencia, la reacción también es de segundo orden. Es decir, es de primer orden con respecto al hidrógeno y de primer orden con respecto al yodo.



Se conocen también reacciones de tercer orden, como la reacción de un óxido de nitrógeno y cloro, cuya velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración del óxido y a la primera potencia de la concentración de cloro.



La reacción es de segundo orden respecto al óxido de nitrógeno y de primer orden respecto al cloro, su orden total es tres.

Esta situación puede generalizarse de la siguiente forma. Si la velocidad de una reacción es proporcional a la potencia  $\alpha$  de la concentración de un reactivo  $A$ , a la potencia  $\beta$  de la concentración de un reactivo  $B$ , etc., se dirá que es de orden  $\alpha$  respecto a  $A$ , de orden  $\beta$  respecto a  $B$  y así sucesivamente.

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (4.11)$$

El orden total de la reacción será

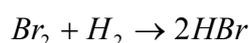
$$n = \alpha + \beta + \dots \quad (4.12)$$

De acuerdo con la ley de acción de masas, la velocidad de reacción debe ser proporcional al producto de las concentraciones de los reactantes. Si los coeficientes de las especies son enteros, el orden de la reacción será un número entero, aunque en ciertos casos puede haber coeficientes fraccionarios. Las reacciones que cumplen con la ley de acción de masas se denominan reacciones elementales.

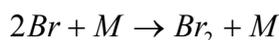
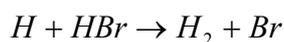
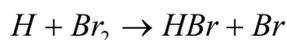
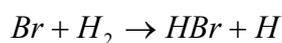
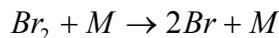
Una reacción elemental refleja efectivamente la física y la química de la reacción. Sin embargo, es común utilizar ecuaciones de reacción que no son elementales sino que son combinaciones de reacciones elementales, y por consiguiente su velocidad de reacción no es simplemente proporcional a las concentraciones de los reactantes. Por ejemplo, la velocidad de reacción entre hidrógeno y bromo cumple la ecuación cinética

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k'[HBr]}{[Br_2]}} \quad (4.13)$$

Esta ecuación cinética compleja corresponde a la reacción



que es una condensación del mecanismo de reacciones elementales



cada una con distinta velocidad de reacción. La reacción condensada de un solo paso ya no cumple con la ley de acción de masas. En este tipo de reacciones, no conviene hablar de orden de reacción, sino expresar la dependencia utilizando la ecuación cinética anterior.

Por lo tanto, no se debe intentar deducir el orden de una reacción de su ecuación estequiométrica, dado que esto será cierto únicamente si el mecanismo de reacción es el elemental.

En general, salvo que se sepa positivamente que la reacción es elemental, el orden de reacción debe considerarse una magnitud estrictamente experimental.

### 4. 3. Constante de velocidad

La constante  $k$  de las ecuaciones anteriores representativas de un orden sencillo, se denomina *constante de velocidad* de la reacción. Sus unidades se deducen fácilmente de la ecuación cinética y varían con el orden de reacción. Así, para una reacción de primer orden, para la cual

$$v = k c \quad (4.14)$$

la unidad de  $k$  es la de  $v$  (mol/ l . seg) dividida por una concentración (mol/ l), o sea: 1/ seg.

Para una reacción de segundo orden,

$$v = k c^2 \quad 4.15 a)$$

$$\text{o } v = k c_A c_B \quad (4.15b)$$

$k$  es la velocidad dividida por una concentración al cuadrado y su unidad es l/ mol. seg.

En general, para una reacción de orden  $n$ ,

$$v = k c^n \quad (4.16)$$

la unidad de  $k$  es mol<sup>1-n</sup> litro<sup>n-1</sup> seg<sup>-1</sup>.

### 4. 4. Análisis de los datos cinéticos

En toda investigación cinética se mide, en forma directa o indirecta, la concentración a distintos tiempos. El problema es expresar la velocidad en forma de una ecuación que relacione la velocidad con la concentración de los reactivos y a veces, de los productos y otras sustancias presentes como catalizadores. Si la reacción es de un orden sencillo, hay que determinar el orden y también la constante de velocidad. Si esto no ocurre (como en la reacción del hidrógeno con el bromo), hay que determinar la forma de la ecuación cinética, junto con las magnitudes de las constantes (por ejemplo  $k$  y  $k'$  en la ecuación cinética que rige dicha reacción).

Para abordar estos problemas, existen dos métodos: el método de integración y el método diferencial.

En el método de integración, se parte de una ecuación cinética que uno supone que se puede aplicar y que representará el proceso. Por ejemplo, si se cree que la ecuación es de primer orden se parte de

$$-\frac{dC}{dt} = k c \quad (4.17)$$

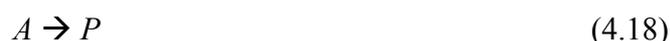
donde  $c$  es la concentración del reactivo. Esta ecuación se transforma por integración en otra donde se exprese  $c$  en función de  $t$ , y luego se la compara con la variación experimental de  $c$  respecto de  $t$ . Si hay una buena concordancia, se puede determinar el valor de la constante de velocidad por un proceso gráfico sencillo. Si no hubiera concordancia, hay que buscar otra ecuación cinética y proceder análogamente hasta obtener un resultado satisfactorio.

El método diferencial, emplea la ecuación cinética en su forma diferencial, sin integrar. Los valores de  $dc/dt$  se obtienen representando  $c$  frente a  $t$ , trazando las pendientes y comparando éstas directamente con la ecuación cinética. Cuando las pendientes se determinaban sobre papel, existía la desventaja de no tener una buena exactitud, pero actualmente, este método es más seguro que el anterior y no surgen dificultades particulares cuando el comportamiento cinético es complejo.

#### 4. 5. Método de integración

##### 4. 5. 1. Cinéticas de primer orden

Una reacción de primer orden puede representarse esquemáticamente como



Supongamos que al empezar la reacción ( $t = 0$ ), la concentración de  $A$  es  $a$ , y la de  $P$  es cero. Si al cabo de un tiempo  $t$ , la concentración de  $P$  es  $x$ , entonces la concentración de  $A$  será  $a - x$ . La velocidad de formación de  $P$  es  $dx/dt$ , y para una reacción de primer orden

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (4.19)$$

Separando variables se obtiene

$$\frac{dx}{a - x} = k dt \quad (4.20)$$

e integrando

$$-\ln(a - x) = kt + I \quad (4.21)$$

donde  $I$  es la constante de integración. Esta constante se puede calcular teniendo en cuenta que  $x = 0$  cuando  $t = 0$ . Es decir,

$$-\ln a = I \quad (4.22)$$

Luego, sustituyendo  $I$  en la ecuación (4.21), se obtiene

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (4.23)$$

Esta ecuación, también se puede escribir como

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (4.24)$$

o sea,

$$a - x = a e^{-kt} \quad (4.25)$$

De esta ecuación se deduce que la concentración de reactivo  $a - x$  disminuye exponencialmente con el tiempo, desde un valor inicial  $a$  hasta un valor final cero.

Hay varias formas de comprobar si la ecuación propuesta se ajusta a los datos experimentales. En la Figura IV.2, se muestran dos procedimientos simples.

La Figura IV.2a es una representación de  $\ln [a/(a-x)]$  frente a  $t$ . De acuerdo con la ecuación (4.23), los puntos deben quedar en una línea recta que pase por el origen, y cuya pendiente es  $k$ .

Más sencillo es representar  $\ln(a-x)$  frente a  $t$  (Figura IV.2b), dado que la ecuación (4.25) puede escribirse como

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad (4.26)$$

con lo que la representación daría una línea recta de pendiente  $-k$  que cortarían al eje de ordenadas en  $\ln a$ .

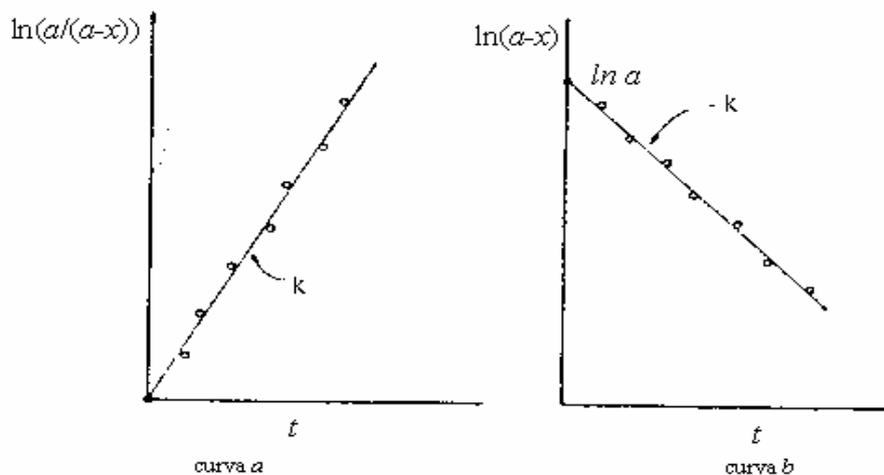


Figura IV.2: representación gráfica de  $\ln[a/(a-x)]$  (curva a) y  $\ln(a-x)$  en función del tiempo  $t$  para una reacción de primer orden

Otro procedimiento consiste en calcular

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4.27)$$

para distintos valores de  $t$ . Esta cantidad es igual a  $k$  si la reacción es de primer orden. En este caso, los valores no deben presentar desviaciones al avanzar la reacción. Si existieran desviaciones, habría que buscar otro orden de reacción.

A veces, es conveniente utilizar una cantidad conocida como “vida media” o “semiperíodo” de una reacción y se trata del tiempo necesario para que desaparezca la mitad de la sustancia original.

Entre la vida media ( $\tau$ ) y la constante de velocidad ( $k$ ) existe una relación sencilla. Para una reacción de primer orden, esta relación se obtiene sustituyendo en la ecuación (4.23)  $x$  por  $a/2$  y  $t$  por  $\tau$ , con lo que se obtiene

$$\tau = \frac{0.693}{k} \quad (4.28)$$

Por lo tanto, la vida media es inversamente proporcional a la constante de velocidad. Se puede comprobar que esto es válido para cualquier orden de reacción.

En el caso particular de las reacciones de primer orden, la vida media es independiente de la concentración inicial  $a$  (ecuación (4.28)). Esto es válido sólo para las reacciones de primer orden.

#### 4. 5. 2. Cinéticas de segundo orden

En el caso de reacciones de segundo orden hay dos posibilidades: la velocidad puede ser proporcional al producto de dos concentraciones iniciales iguales, o al producto de dos concentraciones iniciales diferentes. El primer caso se da cuando se parte de un solo reactivo, proceso que se puede representar esquemáticamente como



También puede darse el caso de una reacción entre dos sustancias diferentes, siempre y cuando sus concentraciones iniciales sean iguales.



En tales casos, la velocidad puede expresarse como

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (4.31)$$

donde  $x$  es la cantidad de  $A$  que por unidad de volumen ha reaccionado en el tiempo  $t$ , y  $a$  es la cantidad inicial. Separando variables se obtiene

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k dt \quad (4.32)$$

que, al integrarse da

$$\frac{1}{a-x} = kt + I \quad (4.33)$$

cuando  $t = 0, x = 0$ , por lo tanto,

$$I = \frac{1}{a} \quad (4.34)$$

Entonces,

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (4.35)$$

Ahora la variación de  $x$  con respecto a  $t$  no es exponencial.

Para comprobar los datos experimentales y calcular la constante de velocidad, también se pueden aplicar métodos gráficos. Un procedimiento sencillo es representar  $x/a(a-x)$  frente a  $t$ . Los puntos deben quedar sobre la línea recta que pase por el origen (Figura IV.3), cuya pendiente será  $k$ . También se puede representar  $x/(a-x)$  frente a  $t$ , en cuyo caso la pendiente es  $ak$ , lo que permite calcular  $k$ .

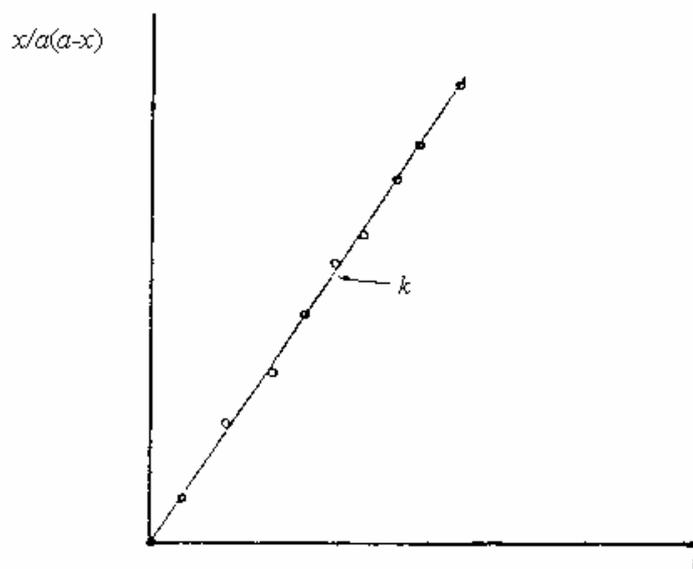


Figura IV.3: representación gráfica de  $x/[a(a-x)]$  en función del tiempo para una reacción de segundo orden

En lugar del método gráfico, se puede calcular el valor de  $x/[a t (a-x)]$  a diversos tiempos. Si la reacción es de segundo orden, este valor no deberá variar en el tiempo, y su valor medio puede tomarse como la constante de velocidad.

La expresión de la vida media será

$$\tau = \frac{1}{ak} \quad (4.36)$$

La vida media es de nuevo inversamente proporcional a  $k$ , pero en lugar de ser independiente de  $a$  (como en las reacciones de primer orden), es inversamente proporcional a  $a$ . Este resultado es característico de las reacciones de segundo orden.

Si la velocidad es proporcional a las concentraciones de dos sustancias diferentes y estas concentraciones no son inicialmente iguales, se tendrá que

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (4.37)$$

y habrá que integrar por el método de fracciones parciales. Se llegará a que

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad (4.38)$$

Los procedimientos para analizar los resultados son análogos a los mencionados anteriormente: se representa la cantidad correspondiente al primer miembro de la ecuación anterior versus  $t$ , o se calcula a distintos tiempos la cantidad

$$\frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4.39)$$

No se puede utilizar el concepto de vida media debido a que las concentraciones iniciales son diferentes.

### 4. 5. 3. Cinéticas de orden $n$

En el caso general de una reacción de orden  $n$ , con concentraciones iniciales iguales, la ecuación cinética es

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \quad (4.40)$$

Es decir,

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = k dt \quad (4.41)$$

Integrando y calculando el valor de la constante de integración, se obtiene

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt \quad (4.42)$$

Esta ecuación se aplica a cualquier valor de  $n$ , excepto  $n = 1$ , en cuyo caso hay que emplear el tratamiento que conduce a la ecuación exponencial (4.23). Para  $n = 2$ , la ecuación anterior se reduce a la (4.35). De esta forma, se pueden resolver fácilmente otros casos, incluyendo órdenes fraccionarios.

Para el caso general de una reacción de orden  $n$ , su vida media será

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k a^{n-1}} \quad (4.43)$$

Se ve claramente que la vida media es inversamente proporcional a  $k$ , en todos los casos, e inversamente proporcional a la potencia  $(n-1)$  de la concentración.

#### 4. 6. Método diferencial

El método diferencial se basa en las velocidades reales de las reacciones, midiendo las pendientes en las curvas concentración – tiempo

La idea se basa en relacionar la velocidad con la concentración de un reactivo mediante la ecuación

$$v = k c^n \quad (4.44)$$

Tomando logaritmos,

$$\log v = \log k + n \log c \quad (4.45)$$

Por lo tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de concentración de reactivo, la representación del logaritmo de la velocidad frente al logaritmo de la concentración debe dar una línea recta. La pendiente de dicha recta representará el orden de la reacción respecto a la sustancia cuya concentración va variando, y la intersección con el eje correspondiente a  $\log v$  representa  $\log k$ .

Este método se puede aplicar de distintas formas. Una de ellas, se describe a continuación.

Se puede concentrar la atención sobre las velocidades iniciales, o sea, las pendientes al comienzo de la reacción, midiéndose las velocidades para distintas concentraciones iniciales. Esto se representa esquemáticamente en la Figura IV.4. En la Figura IV.4a se representaron curvas para distintas concentraciones iniciales, y se trazaron las tangentes correspondientes al principio de cada reacción. La pendiente de cada una de ellas que

incluye el signo negativo representa la velocidad inicial correspondiente a cada concentración inicial. En la Figura IV.4b se representan los logaritmos de estas velocidades frente a los logaritmos de las concentraciones iniciales correspondientes. La pendiente representa el orden de reacción  $n$ .

Al principio de una reacción, se puede estar seguro de lo que hay presente en el sistema reaccionante. Por el contrario, en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios que interfieran el curso de la reacción. Por lo tanto, el procedimiento de velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias entre los productos y conduce a un orden de reacción que corresponde a la situación más sencilla.

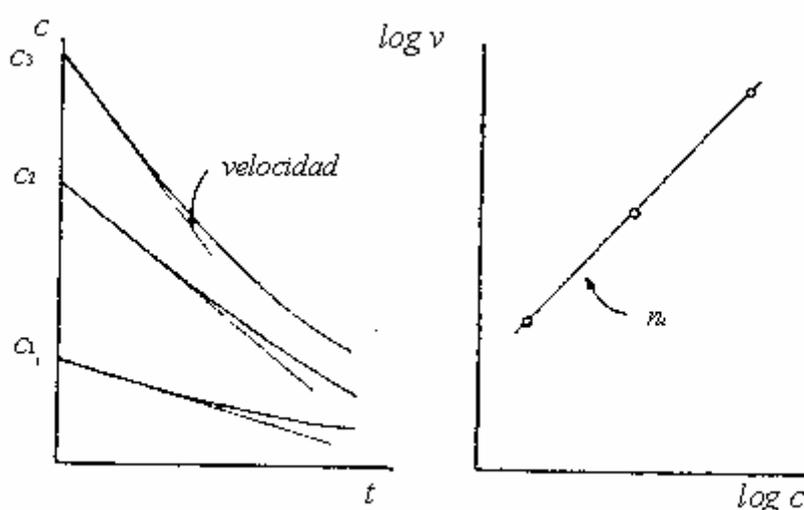


Figura IV.4a (izquierda): representación de la concentración en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales; Figura 4b (derecha): representación de los logaritmos de las pendientes iniciales en función de los logaritmos de las correspondientes concentraciones iniciales.

#### 4. 7. Comparación de ambos métodos

El método de integración es probablemente el que más se usa en la interpretación de los datos cinéticos. Su principal inconveniente es que hay que “probar”: primero se supone cuál puede ser el orden y luego se comprueba si ese orden responde a los resultados experimentales. Una de las consecuencias de aplicar este método es que se tiende a la

idea de que el orden debe ser un número entero. Si el orden es, por ejemplo 1.8, los resultados probablemente se ajustarán bien a una ecuación de segundo grado, quedando inadvertidas las desviaciones respecto a las características de este orden. Actualmente, está prácticamente superado este problema, dado que si se hace un programa simple, se puede determinar el valor de la pendiente (entera o decimal) con muy buena exactitud y en pocos minutos.

El método diferencial es más correcto teóricamente. Su principal inconveniente es, a veces, que las pendientes no se pueden determinar con mucha precisión.

## **Unidad V: Teoría de llamas**

### **5. 1. Reacciones de combustión**

#### **5. 1. 1. Clasificación**

La reacción entre un combustible y un oxidante puede tener lugar de distintas maneras, dependiendo de la velocidad de propagación del frente de llama.

Distinguimos tres regímenes:

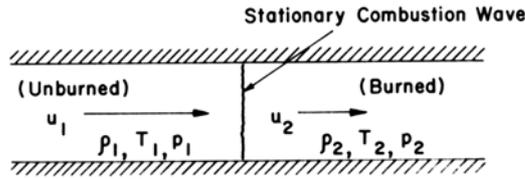
- Oxidación lenta, en la cual la liberación de calor por unidad de tiempo es muy baja, y no se aprecia la característica principal de la llama: luminosidad.
- Deflagración, en la cual el frente de llama o zona de reacción se propaga a una velocidad inferior a la velocidad local del sonido. Este es el modo común de combustión.
- Detonación, en la cual el frente de llama se propaga a una velocidad superior a la del sonido. Es el modo de combustión de las explosiones.

La oxidación lenta no es más que un caso límite de la deflagración, y no tiene mayor interés práctico en el estudio de la combustión.

Si bien los dos últimos casos pueden presentarse independientemente, es común que la detonación se produzca como transición de una deflagración. Por ejemplo, si un tubo lleno de mezcla inflamable es encendido por el extremo abierto, los gases quemados se expandirán al ambiente y la combustión será una deflagración. Si en cambio se lo enciende por el extremo cerrado, la expansión de los gases quemados puede impulsar al frente de llama hasta que alcance una velocidad igual o superior a la del sonido en la mezcla fresca. Se genera entonces una onda de choque que eleva notablemente la temperatura en el frente de llama, acelerando la reacción y dando lugar a una detonación.

#### **5. 1. 2. Diferencias**

Supongamos el caso en que una onda de combustión se está propagando en un conducto de sección constante lleno de mezcla combustible. Indicamos con 1 y 2 los estados antes y después del paso del frente de llama. Si ubicamos el sistema de ejes sobre el frente de llama obtenemos la situación de la Figura V.1.



**Figure 4.1** Schematic diagram of a stationary one-dimensional combustion wave (deflagration or detonation wave).

Figura V.1: Frente de llama estacionario en un conducto

Este tipo de experimento ha sido realizado para diversos combustibles y condiciones experimentales. La Figura V.2 muestra resultados típicos para casos de deflagración y detonación.

**TABLE 4.1 Qualitative Differences between Detonation and Deflagration in Gases<sup>a</sup>**

	Detonation	Deflagration
$u_1/c_1$	5–10	0.0001–0.03
$u_2/u_1$	0.4–0.7 (deceleration)	4–6 (acceleration)
$p_2/p_1$	13–55 (compression)	≈ 0.98 (slight expansion)
$T_2/T_1$	8–21 (heat addition)	4–16 (heat addition)
$\rho_2/\rho_1$	1.7–2.6	0.06–0.25

<sup>a</sup>Data taken by Friedman.<sup>1</sup>

Figura V. 2: Diferencias entre detonación y deflagración

Se aprecia que la detonación no solamente es mucho más veloz que la deflagración, sino que hay otras diferencias fundamentales tales como el aumento de presión en los gases quemados y la deceleración (relativa al frente de llama).

En lo sucesivo estudiaremos solamente la combustión del tipo deflagración.

### 5. 2. Clasificación de llamas

Las llamas se pueden clasificar según el tipo de movimiento de los fluidos que intervienen, en llamas laminares y turbulentas. También se diferencian las llamas en las que los reactantes arriban separados o perfectamente mezclados, o sea, llamas de difusión y llamas premezcladas. En la práctica pueden presentarse llamas de tipo intermedio, es decir, llamas parcialmente premezcladas, o llamas en las que una de las corrientes es laminar y la otra turbulenta. Estos casos son los más difíciles de analizar.

### 5. 3. Llamas laminares

Las llamas laminares se caracterizan por tener números de Reynolds bajos, inferiores a 2000, aproximadamente. Se presentan comúnmente en quemadores físicamente muy pequeños (orificios de gas).

#### 5. 3. 1. Llamas laminares de difusión

En estas llamas los reactantes se mezclan por el proceso físico de difusión molecular. El frente de llama se ubica en la zona donde la mezcla es aproximadamente estequiométrica, aunque la zona de mayor luminosidad (que es lo que generalmente se considera llama) está ubicada en una capa ligeramente rica respecto al frente de llama.

Las llamas de difusión laminares ocurren cuando aire y combustibles arriban separados y cuando el número de Reynolds del flujo es suficientemente bajo para no permitir la aparición de turbulencia. Los ejemplos de tales llamas incluyen fugas de gas de muy pequeño diámetro, llamas alrededor de gotas, la llama de una vela y de quemadores de mecha.

En la mayoría de los casos, la combustión es controlada por el mezclado por difusión de los reactantes, que puede ser descrito por medio del campo de fracción de mezcla. Las reacciones químicas son realmente rápidas comparadas con la velocidad de mezcla de modo que la mezcla está en el estado de reacción completa. Esta forma conceptual de describir el proceso de combustión en términos del mezclado (medido por la fracción de mezcla) y el estado de reacción (completo, o en algunos casos, incompleto) es un concepto muy útil para comprender la combustión no premezclada, ya sea laminar o turbulenta. Dado que en muchos casos es la mezcla la que controla el proceso, la información obtenida sobre mezclado, aún en flujos no reactivos, es muy útil para el estudio de la combustión. El caso más común de estas llamas es la llama de chorro redondo de gas en aire a muy baja velocidad. Si el caudal de aire que rodea la llama es suficiente para la combustión, se genera una llama cerrada de forma típica, tipo pincel de artista. Si el caudal de aire es insuficiente (llama subventilada en un conducto) se forma una llama tipo tulipa (Figura V.3).

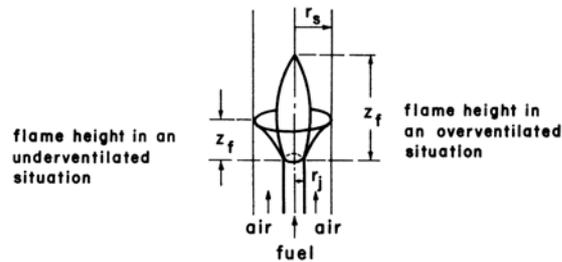


Figure 6.1 The shape of diffusion flames under over- and underventilated situations.

Figura V. 3: Llamas laminares de difusión

El problema modelo de mayor interés es la llama de difusión de un chorro redondo. Primero consideraremos el mezclado de un chorro redondo. Esto es de por sí interesante ya que podemos usar la información sobre el mezclado para predecir en qué zona del campo, el flujo será encendible. El campo de fracción de mezcla puede ser usado luego para predecir la composición de las varias especies y los perfiles de temperatura en un chorro de combustible, o sea, una llama de chorro redonda.

### 5. 3. 1. 1. Mezclado en chorros laminares

Sea un chorro laminar de radio  $r_c$ , diámetro  $D_c$  y perfiles iniciales de velocidad uniformes  $u_c$ , temperatura  $T_f$  y fracción de masa de la especie  $i$ ,  $y_{i,f}$  que descansa en aire quieto a temperatura  $T_o$  y una composición dada por las fracciones  $y_{i,o}$ . Para el caso estacionario, escribimos la ecuación de la fracción de mezcla:

$$\rho u_i \frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho D \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (5.1)$$

donde el coeficiente de difusión es  $\frac{\lambda}{\rho C_p} = \frac{\mu}{\rho \text{Pr}} = \frac{\nu}{\text{Pr}} = D$ . (5.2)

siendo Pr el número de Prandtl.

En coordenadas cilíndricas, para flujo axisimétrico:

$$\rho u \frac{\partial f}{\partial x} + \rho v \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho D r \frac{\partial f}{\partial r} \right) = 0 \quad (5.3)$$

ya que desestimamos la difusión en el sentido axial  $\rho D df/dx$ , porque asumimos un número de Reynolds  $Re = Du_c/\nu$  alto.

Suponemos que la viscosidad cinemática  $\nu$  es constante. A números de Reynolds relativamente altos, los contornos de mezcla serán figuras elongadas, y la difusión axial puede despreciarse por ser bajos los gradientes  $df/dx$ , excepto muy cerca del inyector, donde la ecuación anterior no es válida.

El campo de velocidades obedece las ecuaciones de continuidad y cantidad de movimiento:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v r) = 0 \quad (5.4)$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \rho v r \frac{\partial u}{\partial r} \right) = 0 \quad (5.5)$$

donde nuevamente hemos despreciado la difusión en sentido axial, asumiendo que el entorno es suficientemente abierto para no generar un gradiente de presiones axial.

Las condiciones de borde son:

$$x = 0; r < r_c; f = 1; u = u_c$$

$$r > r_c; f = 0; u = 0$$

$$x > 0; r \rightarrow \infty; f \rightarrow 0; u \rightarrow 0$$

La solución explícita de estas ecuaciones es:

$$\frac{u}{u_c} \equiv f = \frac{3}{32} \frac{\text{Re } D_c}{x} \left[ 1 + \frac{3}{256} \text{Re}^2 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right]^{-2} \quad (5.6)$$

$$\frac{v}{u_c} = \frac{3}{64} \frac{\text{Re } D_c}{x^2} \left[ 1 - \frac{3}{256} \text{Re}^2 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right] \left[ 1 + \frac{3}{256} \text{Re}^2 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right]^{-2} \quad (5.7)$$

Las curvas de igual concentración, las isotermas, y las curvas de igual velocidad axial se pueden obtener dando valores a  $f$  y resolviendo las ecuaciones V.6 y V.7 para  $r/x$  o, mas comúnmente, expresando  $x$  en radios de chorro  $r_c$ :

$$\frac{r}{r_c} = \frac{32}{r_3} \left\{ \left[ \frac{3}{32} \frac{1}{f} \left( \frac{\text{Re } D_c}{x} \right) \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2} \left( \frac{x}{\text{Re } D_c} \right) \quad (5.8)$$

Las cotas de las curvas son  $u/u_c$  o  $f$ , indistintamente. La Figura V.4 muestra estas curvas para varios valores de  $f$ .

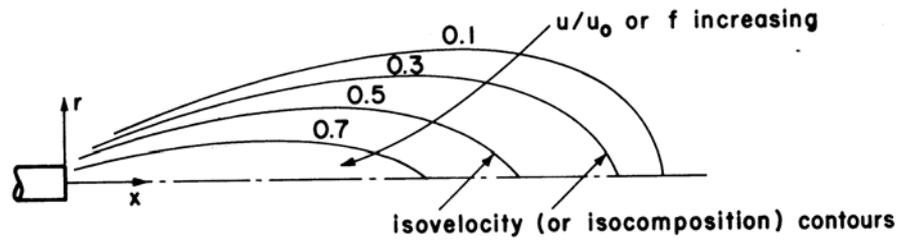


Figure 6.8 Isovelocity or isocomposition contours of a laminar jet.

Figura V. 4: Contornos del chorro redondo

Se nota que el largo de los campos de flujo y de mezcla son proporcionales al número de Reynolds, mientras que el ancho no lo es. El largo  $x_L$  de una curva de fracción de mezcla  $f$  sobre el eje de simetría ( $r = 0$ ) es

$$x_L / D_c = 3 Re / (32 f), \quad (5.9)$$

o dicho de otra manera,  $f$  (y también  $u/u_c$ ) sobre el eje son proporcionales a  $1/x$ .

El chorro arrastra el fluido circundante y el caudal total del chorro aumenta linealmente con  $x$ , dado que se puede demostrar que

$$m = \int_0^{\infty} 2\pi \rho u r dr = 8\pi \rho \nu x \quad (5.10)$$

La masa añadida al chorro por unidad de tiempo tiene un gradiente:

$$\frac{dm}{dx} = 8\pi \rho \nu = \text{constante} \quad (5.11)$$

Se ve que el flujo de masa del chorro y el arrastre de masa son independientes de  $u_c$  y  $D_c$  para el chorro laminar.

Para el chorro no reactivo, la temperatura y las fracciones de masa se obtienen directamente de la fracción de mezcla:

$$T = f T_f + (1 - f) T_o \quad (5.12)$$

$$y_i = f y_{i,f} + (1 - f) y_{i,o} \quad (5.13)$$

Las isothermas ( $T = \text{constante}$ ) y curvas de composición  $y_i$  constante se pueden trazar usando estas relaciones como curvas de  $f = \text{constante}$  y la ecuación de  $r/r_c$  dada anteriormente.

Los límites de ignición, si están dados por  $\phi_P$  y  $\phi_R$  para mezclas pobres y ricas, pueden convertirse en curvas de  $f = \text{constante}$  por medio de

$$f = \phi f_s / (1 - f_s + \phi f_s) \quad (5.14)$$

y trazarse curvas de límite de inflamabilidad superior e inferior.

### 5.3.1.2. Llamas laminares de difusión de chorro redondo

En condiciones de flujo reactivo las ecuaciones de  $f$ , continuidad y Navier-Stokes dadas para el chorro no reactivo aún son válidas, y las soluciones son aplicables si las propiedades del fluido permanecen esencialmente constantes; por ejemplo, si los reactantes están diluidos en un 99% de gas de baño inerte.

En condiciones de combustión, la densidad y la viscosidad cambian debido a la generación de calor. Los términos de flotación que fueron despreciados, se vuelven importantes y, en realidad, el campo es controlado por las fuerzas de masa (flotación). Sin embargo, para un chorro apuntando verticalmente hacia arriba, los efectos de temperatura y flotación en gran medida se compensan y la solución dada para  $u/u_c \equiv f$  aún da una imagen cualitativamente aceptable del campo.

Por razones de simplicidad ignoraremos los efectos de flotación y variación de propiedades físicas en el análisis que sigue, y asumiremos que el campo de fracción de mezcla está dado por la ecuación de chorro no reactivo.

Como se ha mencionado, las velocidades de reacción son generalmente más altas que las de mezcla difusiva, por lo que el estado de la mezcla debiera aproximarse al de equilibrio químico.

En condiciones de química rápida, los reactantes no pueden coexistir, de modo que o bien  $y_{FU} = 0$  o  $y_{O_2} = 0$ . La zona de reacción ó hoja de llama se encuentra en la superficie definida por  $y_{FU} = y_{O_2} = 0$ , o sea

$$f(\text{hoja de llama}) = f_s$$

Luego, la hoja de llama coincide con la superficie de fracción de mezcla estequiométrica. La figura anterior, entonces, se puede también interpretar como la forma de las llamas cuyas fracciones de mezcla estequiométrica están dadas por los valores indicados.

El largo de la llama se puede estimar de la ecuación de  $x_L$  para  $f = f_s$

$$L = x_L(f = f_s) \cong \frac{3}{32} \frac{\text{Re} D_c}{f_s} \cong \frac{3}{32} \frac{u_c D_c^2}{\nu f_s}, \quad (5.15)$$

y usando este valor de  $L$  obtener el radio de la llama como

$$\frac{r}{r_c} \cong \frac{\sqrt{3}}{f_3} \frac{x}{L} \left[ \sqrt{\frac{L}{x}} - 1 \right]^{1/2} \quad (5.16)$$

Esta expresión tiene un máximo en  $x/L = 9/16$ , donde

$$\frac{r_{max}}{r_c} \cong \frac{9}{16f_s} \cong \frac{9}{16}(1 + (A/C)_{st}) \quad (5.17)$$

De lo anterior deducimos que el ancho de la llama es independiente del flujo másico, ya que sólo depende de la estequiometría. El largo aumenta con la velocidad del chorro, pasando de una llama corta y gruesa a una larga y esbelta, tipo pincel. El largo de la llama es en realidad proporcional al flujo másico  $\pi D_c^2 \rho u_c/4$ , de modo que para obtener una llama más corta para la misma potencia (equivalente al flujo de combustible) se deberían usar más orificios, mientras que para una llama larga, se usa un solo orificio. Estas aproximaciones no tienen en cuenta los efectos de temperatura y flotación.

Cuando  $f > f_s$  dentro de la hoja de llama habrá un exceso de combustible y no habrá oxígeno, y viceversa fuera de la hoja de llama. La variación de  $f$  puede estimarse reordenando la ecuación de  $f$  en función de  $L$ ,  $f_s$  y  $x$ :

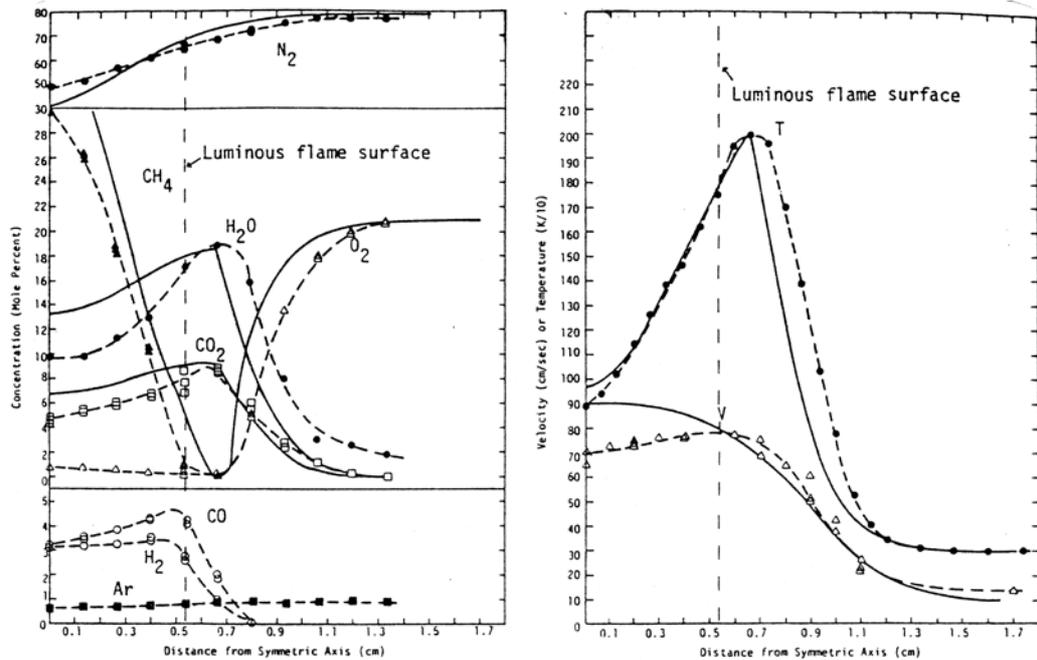
$$f \cong f_s \left( \frac{L}{x} \right) \left[ 1 + \frac{f_s^2}{3} \left( \frac{r}{r_c} \right)^2 \left( \frac{L}{x} \right)^2 \right]^{-2} \quad (5.18)$$

Obtenida  $f$ , las curvas de valor constante para la temperatura y fracciones de masa pueden obtenerse de las relaciones dadas por la reacción de un solo paso dentro y fuera de la hoja de llama.

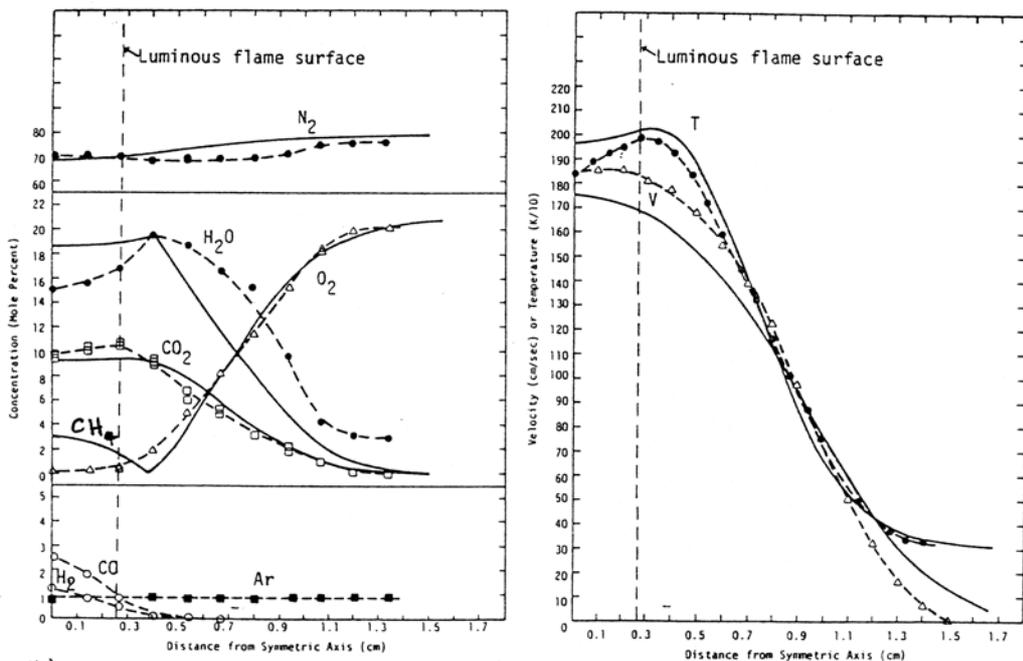
Los productos se forman en la hoja de llama y se libera calor. Luego, se difunden alejándose de la hoja de llama; esta difusión contraria de reactantes y productos hacia y desde la hoja de llama es una característica inherente a las llamas de difusión.

La flotación tiene poco efecto sobre la longitud de la llama dada por las fórmulas, y la ecuación (5.18) da buenos resultados con valor promedio de  $\nu = 0.7 \text{ cm}^2/\text{seg}$  apropiado para la alta temperatura en las llamas. La flotación, por otra parte, sí tiene gran influencia en la velocidad de los gases, y produce llamas más delgadas que las calculadas más arriba. Para llamas con efecto de flotación se puede consultar "Combustion and Flame", Volumen 63, pag 349-358 (1986).

La Figura V.5 muestra perfiles medidos y calculados de una llama de difusión de chorro de metano en un conducto, con una corriente de aire co-fluyente. El diámetro del tubo era de 50.8 mm y el de la llama 12.7 mm. La altura de llama era de 58 mm para un caudal de 5.7 ml/seg de metano. Se muestran perfiles radiales a 1.2 y 5 cm sobre la cara del quemador.



(a) Concentration, temperature, and velocity profiles established 1.2 cm above the burner plate. Solid lines denote theoretical profiles. Dashed lines denote curve drawn through data points. (■ Ar; ▲ CH<sub>4</sub>; ○ CO; □ CO<sub>2</sub>; ○ H<sub>2</sub>; ● H<sub>2</sub>O; ● N<sub>2</sub>; △ O<sub>2</sub>.)



(b) Concentration, temperature, and velocity profiles established 5.0 cm above the burner plate. Solid lines denote theoretical profiles. Dashed lines denote curve drawn through data points. (■ Ar; ▲ CH<sub>4</sub>; ○ CO; □ CO<sub>2</sub>; ○ H<sub>2</sub>; ● H<sub>2</sub>O; ● N<sub>2</sub>; △ O<sub>2</sub>.)

Figura V. 5: Llama de difusión de metano en aire

La Figura V.5 muestra que la estructura de la llama es, en general, aquella calculada por la teoría simple del caso anterior. Los cálculos teóricos que se muestran están basados, como el caso anterior, en un modelo de un solo paso. Las ecuaciones, sin embargo, incluyen el chorro co-fluyente que envuelve a la llama, y el efecto de flotación, y se

aprecia que se predice correctamente el diámetro de la llama, que es mucho menor que el dado por las ecuaciones vistas, debido a estas diferencias.

Un examen más detallado de esta figura revela que la zona de reacción no es una simple hoja de llama como en el modelo de un solo paso. El metano desaparece en un punto considerablemente más allá de donde desaparece el oxígeno. Al parecer hay una zona doble de reacción, con producción de CO y H<sub>2</sub> como productos intermedios de la oxidación parcial del CH<sub>4</sub>.

La Figura V.6 muestra la forma de la llama y los contornos de flujo y de mezcla calculados para esta llama.

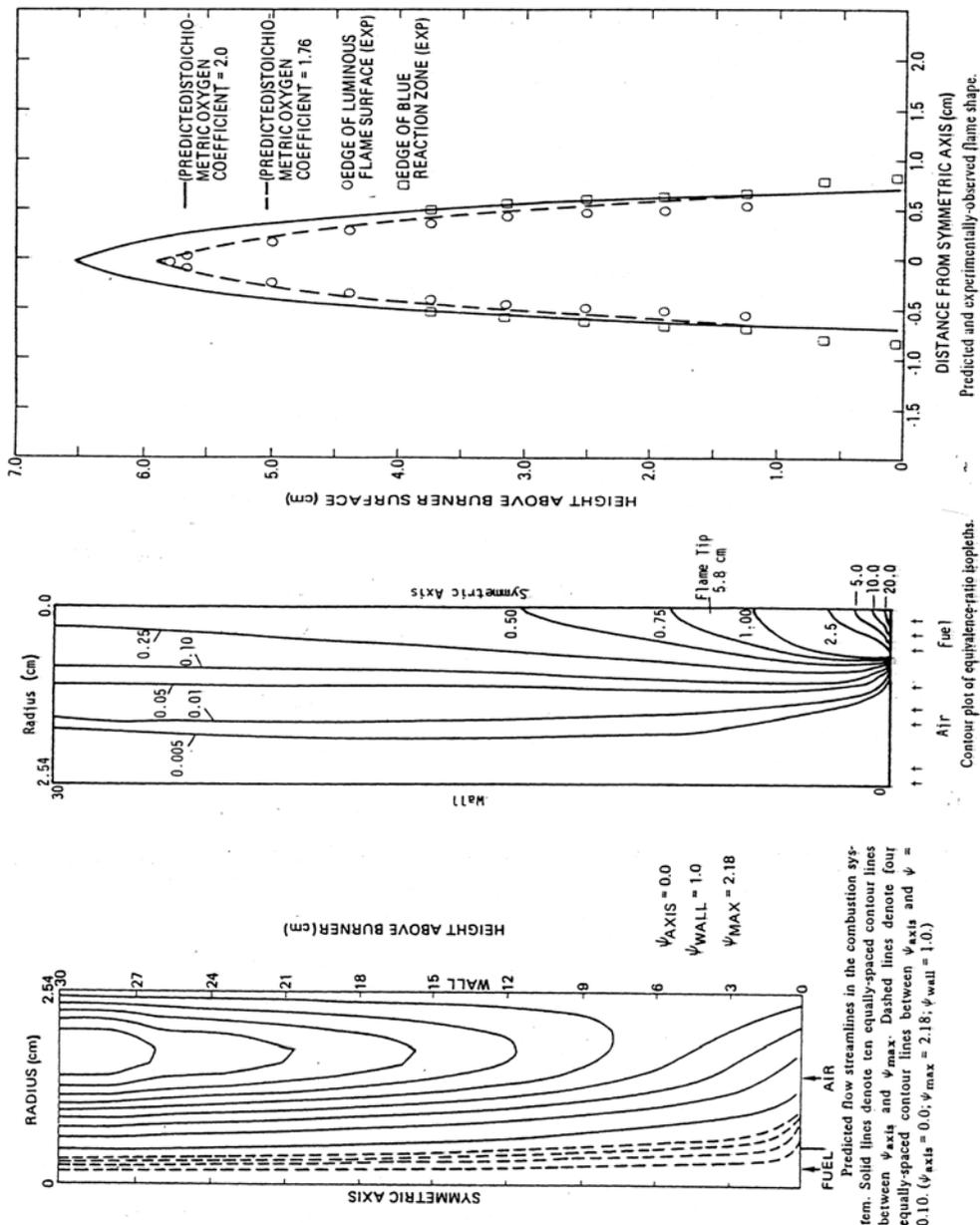


Figura V. 6: Llama de difusión

### 5.3.2. Llamas laminares premezcladas

#### 5.3.2.1. Introducción

La propagación de una llama u onda de combustión a través de una mezcla combustible es un fenómeno bien conocido. La Figura V.7 muestra un quemador de llama plana.

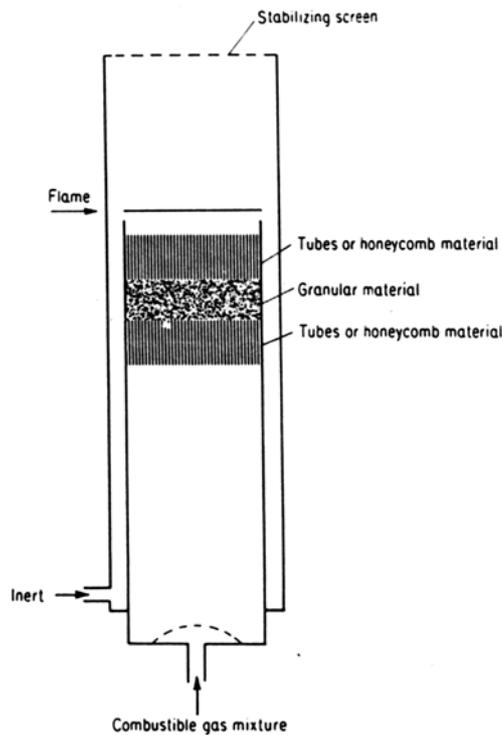


Fig. 7-5. Apparatus used for producing large flat flames. [Adapted from J. Powling, *Fuel*, 28 25(1949).]

Figura V. 7: Quemador de llama plana

Estas llamas también se pueden observar como llamas de propagación en tubos o como llamas esféricas propagándose desde una fuente de ignición. La llama divide una región de mezcla reactante fría de la zona de gases de combustión calientes.

Si la mezcla no quemada es no turbulenta y la aerodinámica del campo de flujo en general lo permite, la llama se propaga como un frente liso, no turbulento. La llama laminar ideal es plana y adiabática. Siendo así, se propaga hacia la mezcla fresca con una velocidad de quemado  $S_u$  (relativa al gas no quemado) que solo depende de las propiedades de la mezcla fresca: tipo de combustible, fracción de mezcla, temperatura, presión, etc. La llama es una región delgada en la que tienen lugar el precalentado, la ignición y combustión. Su espesor a presión atmosférica para la mayoría de las llamas es del orden de 1 mm.

### 5.3.2.2. Estructura y mecanismo de la llama

La Figura V.8 muestra la variación de temperatura, velocidad y composición a través de una llama laminar de metano-oxígeno a baja presión (0.1 atm); la baja presión aumenta el grosor de la hoja de llama.

El flujo de mezcla no quemada entra por la izquierda de las figuras. Corriente arriba del borde de la zona luminosa no hay prácticamente reacciones químicas y el aumento de temperatura en esta zona se debe principalmente a la conducción. A ésta se la llama zona de precalentamiento, y la temperatura decae exponencialmente con la distancia corriente arriba.

La difusión de especies (reactantes, intermedias y productos) también sucede en la zona de precalentamiento.

Continuando desde la zona de precalentamiento, se halla la zona de reacción principal, que es un poco más ancha que la zona luminosa, y en la cual tiene lugar la mayoría de las reacciones químicas. A ésta, le sigue una zona de quemado final donde se queman el CO (a CO<sub>2</sub>) y los productos intermedios, y los radicales se recombinan. En esta zona, el aumento de la temperatura es mínimo, y la temperatura final será cercana a la temperatura adiabática de la llama, dependiendo de las pérdidas de calor por radiación, etc.

Con respecto al mecanismo de propagación de la llama se puede construir la siguiente imagen. La difusión de calor (por conducción) y de especies activas ocurre desde los gases quemados hacia los reactantes. En algún punto, la temperatura y la concentración de especies activas alcanzan niveles tales que las velocidades de reacción aumentan significativamente, y la reacción procede entonces exponencialmente. Debido a la forma de Arrhenius de la velocidad de reacción y, por consiguiente, la dependencia exponencial con la temperatura, es posible hablar de una “temperatura de ignición”, por debajo de la cual la velocidad es insignificante, y por encima es muy alta. Las teorías primitivas de propagación de llama postulaban al mecanismo de conducción del calor como el principal en la propagación de la llama, hasta su temperatura de ignición. Luego, cuando se reconoció la importancia de los radicales activos en la creación de desvíos de cadena se postuló la difusión hacia los reactantes de dichos radicales, lo que dio origen a intentos de relacionar la velocidad de la llama con parámetros tales como la concentración de átomos de Hidrógeno en los gases de combustión en equilibrio. Hoy se reconoce que ambos mecanismos, en forma acoplada, son importantes.

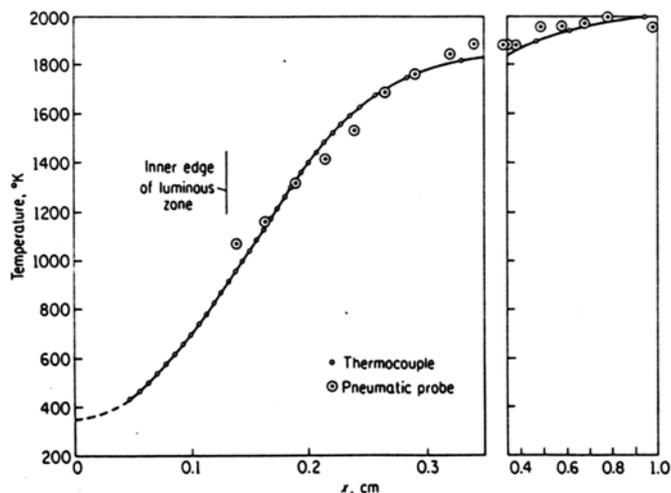


Fig. 7-11. Velocity and temperature profiles in the methane-oxygen flame of Fig. 7-10. (By permission from R. M. Fristrom and A. A. Westenberg, *Flame Structure*, McGraw-Hill, New York, 1965.)

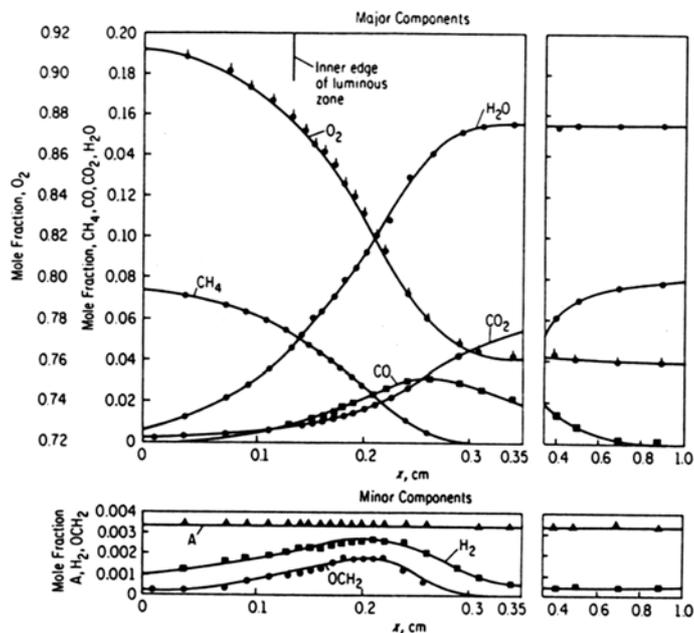


Fig. 7-10. Specie concentrations in a lean methane-oxygen flame. Mole fraction  $\text{CH}_4 = 0.078$ ; mole fraction  $\text{O}_2 = 0.922$ , pressure = 0.1 atm. Flat flame on 3.2 cm screen burner. (By permission from R. M. Fristrom and A. A. Westenberg, *Flame Structure*, McGraw-Hill, New York, 1965.)

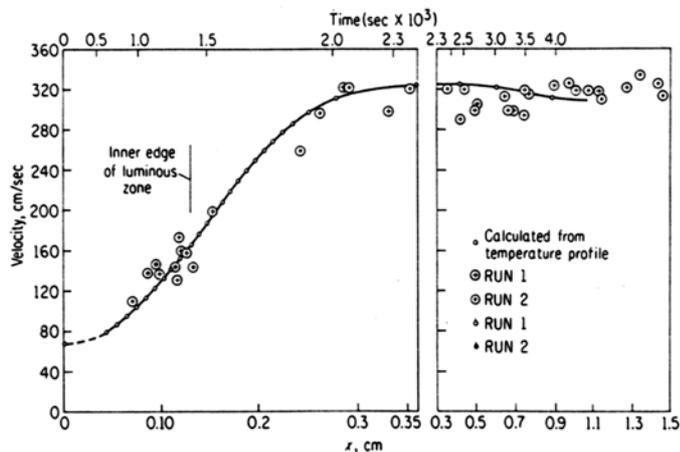


Figura V. 8: Llama premezclada laminar

### 5.3.2.3. Velocidad de llama

Se presentan en esta sección algunas mediciones experimentales de la velocidad de llama.

La Figura V.9 muestra el efecto de la equivalencia en la velocidad de llama. Esto se compara con la Figura V.10, donde se muestran variaciones típicas de la temperatura de llama con la equivalencia.

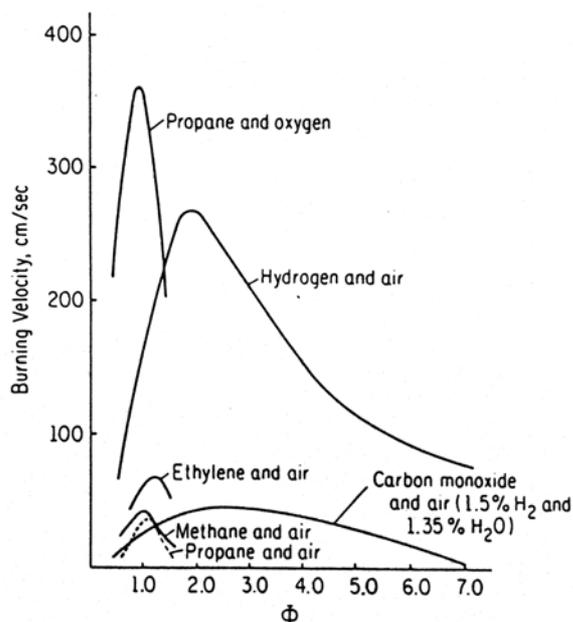


Fig. 7-7. Normal burning velocity  $S_u$  vs. stoichiometry for a few representative systems.

Figura V. 9: Velocidad de llama y riqueza de mezcla

En general, la velocidad y temperatura tienen su máximo en el mismo valor de equivalencia. Para llamas de Hidrógeno en aire, la alta difusividad y conductividad térmica del Hidrógeno trasladan el pico a mayores valores de equivalencia. La Figura V.11 muestra algunos valores del coeficiente de difusividad.

Para llamas de CO en aire, el pico a altos valores de equivalencia debe tener alguna explicación cinética.

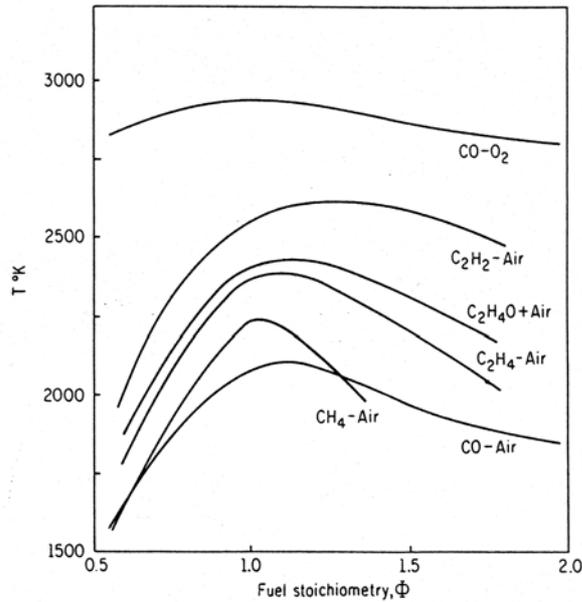


Fig. 7-1. Flame temperature for various fuel-air and fuel-oxygen mixtures.

Figura V. 10: Temperatura de llama y riqueza de mezcla

*Diffusion Coefficients of Common Gases at 0°C, 760 mm Hg\**

	Gas pair		$D_0$ , cm <sup>2</sup> /sec	
Carbon monoxide	CO	in O <sub>2</sub> *	0.185	Compare thermal diffusivity and kinematic viscosity of air at 0°C, 760 mm Hg, $\alpha = 0.187$ $\nu = 0.133$ } cm <sup>2</sup> /sec
Oxygen	O <sub>2</sub>	in N <sub>2</sub> *	0.181	
Oxygen	O <sub>2</sub>	in air*	0.178	
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	" "	0.138	
Hydrogen	H <sub>2</sub>	" "	0.611	
Water	H <sub>2</sub> O	" "	0.220	
Methane	CH <sub>4</sub>	" "	0.196	
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	" "	0.108	Effect of pressure and temperature: $D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^m \cdot \frac{p_0}{p}$ where $m = 1.75$ for gas pairs marked with an asterisk; $m = 2.0$ for other gas pairs; $D$ , $T$ and $p$ are diffusion coefficient, absolute temperature, and pressure; suffix 0 refers to S.T.P.
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	" "	0.0878	
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	" "	0.0750	
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	" "	0.0671	
n-Octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	" "	0.0505	
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	" "	0.077	
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	" "	0.051	
Naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	" "	0.0513	
Anthracene	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	" "	0.0421	
Methyl alcohol	CH <sub>3</sub> OH	" "	0.1325	
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	" "	0.102	

\* From *Int. Crit. Tab.* (1929) Vol. V, p. 62 and by permission from *Absorption and Extraction* by Sherwood and Pigford. Copyright 1952. McGraw-Hill Book Co. Inc.

Figura V. 11: Coeficientes de difusividad

Estas gráficas solo pueden extenderse hasta los límites de inflamabilidad, listados en la Figura V.12.

TABLE 7-1.  
INFLAMMABILITY LIMITS OF SOME COMMON FUEL-OXIDIZER MIXTURES  
(IN MOLE %)\*

Fuel	Oxidizer	Lean limit	Rich limit
Hydrogen	Air	4.0	75.0
Carbon monoxide (moist at 18°C)	Air	12.5	74.0
Ammonia	Air	15.0	28.0
Cyanogen	Air	6.0	32.0
Methane	Air	5.3	15.0
Ethane	Air	3.0	12.5
Propane	Air	2.2	9.5
Butane	Air	1.9	8.5
Ethylene	Air	3.1	32.0
Acetylene	Air	2.5	80.0
Benzene	Air	1.4	7.1
Methyl alcohol	Air	7.3	36.0
Ethyl alcohol	Air	4.3	19.0
Diethyl ether	Air	1.9	48.0
Carbon disulphide	Air	1.2	44.0
Hydrogen	Oxygen	4.0	94.0
Carbon monoxide (moist at 18°C)	Oxygen	15.5	94.0
Ethane	Oxygen	3.0	66.0

\*Data from H. F. Coward and G. W. Jones, *Limits of Flammability of Gases and Vapors*, U.S. Bureau of Mines Bulletin 503(1952).

Figura V. 12: Límites de inflamabilidad

El efecto de la presión en la velocidad de la llama se muestra en la Figura V.13 para algunas llamas típicas. Experimentalmente se encuentra que

$$\frac{Su(a)}{Su(b)} = \left( \frac{p(a)}{p(b)} \right)^n \tag{5.19}$$

Para la mayoría de los hidrocarburos, el exponente  $n \cong 0$ .

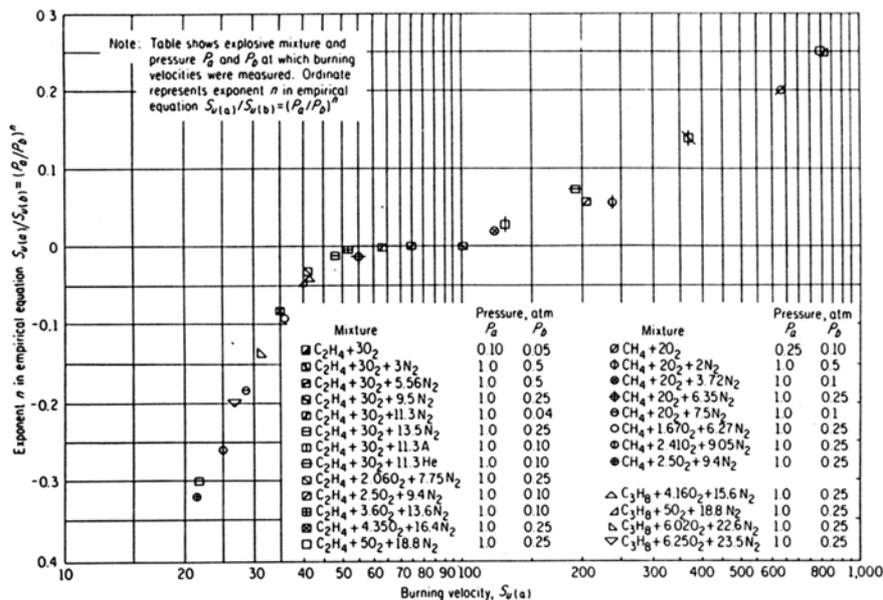


Fig. 7-14. The pressure exponent  $n$  for a variety of hydrocarbon flames. [Courtesy Dr. Bernard Lewis, Combustion and Explosions Research, Inc., Pittsburgh, Pa.; originally appeared in AGARD, *Selected Combustion Problems*, Butterworth, London, (1954), p. 177.]

Figura V. 13: Presión y velocidad de llama

### 5.3.2.4. Aerodinámica de la llama

Cuando la mezcla reactante fluye a una velocidad mayor que la velocidad de llama, la llama puede propagarse como una llama oblicua como se muestra en la Figura V.14.

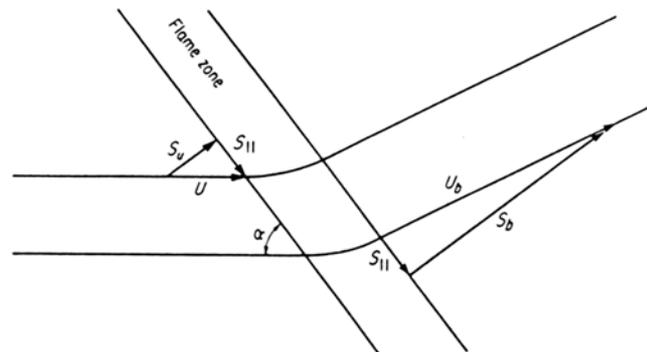


Fig. 7-2. The oblique one-dimensional flame. The flame appears as an oblique flame because of a simple velocity transformation at the velocity  $S_{||}$  along itself. The stream tube area parallel to the flame front does not change in this diagram.

Figura V. 14: Llama oblicua

El componente de velocidad de flujo normal al frente de llama es igual a la velocidad de llama, y tenemos

$$S_u = U \operatorname{sen} \alpha \quad (5.20)$$

$$\rho_u S_u = \rho_b S_b \quad (5.21)$$

Para un flujo uniforme que sale de un quemador, la llama idealmente tomaría una forma cónica, con una altura de llama dada por

$$\frac{h}{r} = \sqrt{\left(\frac{U}{S_u}\right)^2 - 1} \quad (5.22)$$

En la práctica la forma de la llama se desvía de la ideal, como se muestra en la Figura V.15.

Esto se debe, entre otras causas, a que:

- La velocidad no es uniforme en la mezcla fresca debido a las capas límite en el tubo.
- El flujo de productos es afectado por el campo de presiones que establece la presencia de la llama.
- Las pérdidas de calor de la llama hacia el tubo del quemador reducen la velocidad de llama cerca del orificio.

- La velocidad de la llama aumenta cerca del extremo debido a que el radio de curvatura de la llama es del orden del espesor de la llama, y está lejos de ser una llama plana.

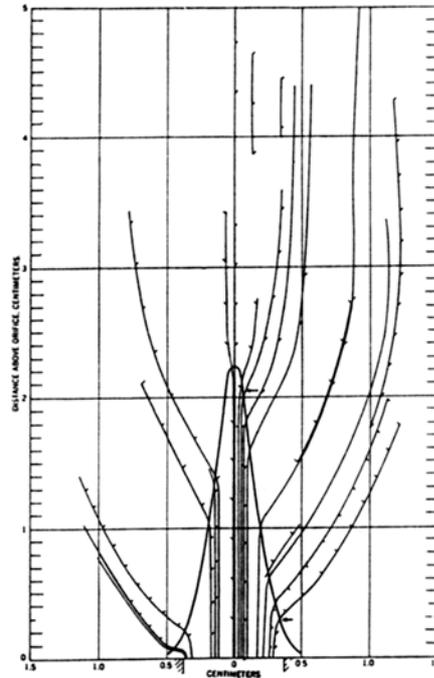


FIG. 113. Diagrammatic reproduction of particle tracks in a flame. Rectangular burner tube,  $0.755 \times 2.19$  cm. Tracks are marked in intervals of 1.436 milliseconds. Mixture composition, 7.50% natural gas in air; gas flow, 204 cc./sec. Cone outline is the inner boundary of the luminous reaction zone of 0.2 to 0.3 mm. width.

Figura V. 15: Llama cónica y recorrido de partículas

Las diferencias de presión que origina la presencia del frente de llama son muy pequeñas, en el caso del tipo de combustión que se ha venido discutiendo, que se clasifica como deflagración. Para una llama unidimensional es típica una caída de presión de  $7 \cdot 10^{-6}$  de la presión corriente arriba de la llama ( $P_u$ ).

La curvatura del frente de llama afecta la velocidad de la llama. En la práctica, cuando los coeficientes de difusión del combustible y el oxidante son muy diferentes, la curvatura del frente de llama puede causar una difusión diferencial significativa de algunos de los reactantes hacia afuera de la zona de reacción, cambiando el valor aparente de la equivalencia y afectando la velocidad de la llama. Esta difusión preferencial puede ser tan grande que el remanente de mezcla esté fuera de los límites de inflamabilidad, generándose las llamas de tope abierto.

## 5. 4. Llamas turbulentas

### 5. 4. 1. Llamas turbulentas de difusión

#### 5. 4. 1. 1. Mezclado de chorros turbulentos

##### 5. 4. 1. 1. 1. Introducción

La combustión en motores diesel, turbinas a gas, muchos hornos industriales, e incendios, es esencialmente no-premezclada y altamente turbulenta. La llama de chorro de difusión turbulenta es el problema modelo para tales sistemas.

Estas llamas tienen muchas características en común con las llamas laminares de difusión.

Nuevamente comenzamos considerando un chorro uniforme inerte y nos ocupamos del rol de la fracción de mezcla en la estructura de la llama.

##### 5. 4. 1. 1. 2. Estructura de la turbulencia

La Figura V.16 muestra una imagen instantánea de la sección sobre el eje de un chorro turbulento.

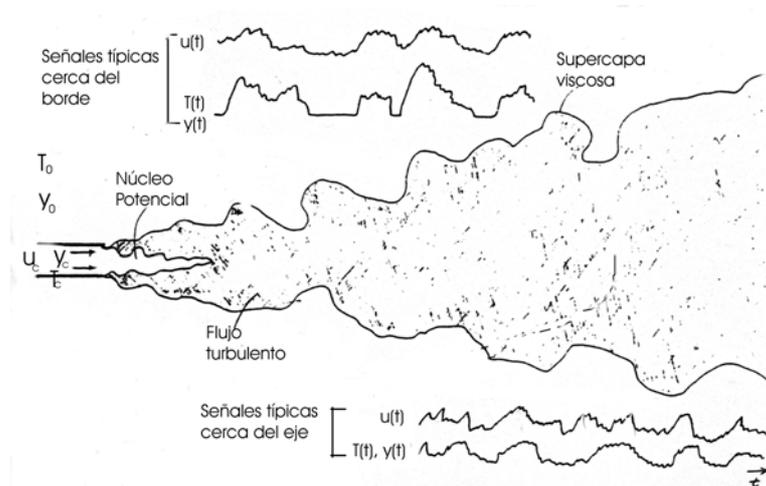


Figura V. 16: Chorro turbulento

Hay una región de fluido turbulento que contiene movimientos en torbellino turbulentos, que es contaminada por la especie  $i$  del chorro, y que tiene exceso de temperatura. Está separada del fluido circundante, puro y no-turbulento, por una frontera bien definida, llamada "supercapa viscosa". El fluido circundante es no-

vorticoso y aunque puede haber movimiento, inducido por las fluctuaciones de presión debidas al movimiento turbulento dentro del chorro, la vorticidad sólo puede diseminarse por procesos moleculares a través de la supercapa viscosa.

Dentro del fluido del chorro existen movimientos de escala grande y éstos contorsionan, doblan y envuelven la supercapa lo necesario para proveer la superficie que necesita la difusión viscosa. La contaminación del fluido circundante por la especie y la temperatura del chorro ocurre de manera similar, a través de la supercapa. Un proceso similar existe dentro del chorro mismo, con la turbulencia consumiendo fluido no contaminado. Pasando aproximadamente 5 diámetros en la dirección axial no queda flujo de chorro sin contaminar.

La velocidad, temperatura y concentración de la especie  $i$  dentro del chorro turbulento varían con el tiempo, y en la Figura V.16 se indican trazas típicas. Cerca del borde del flujo las señales de temperatura y especie son *intermitentes* y hay, por consiguiente, una estructura correspondiente de velocidad, con períodos relativamente quietos que corresponden al pasaje por el punto de medición de flujo circundante no-contaminado.

Si las condiciones son estacionarias en el tiempo, el valor medio de estas señales no variará con el período de medición  $Z$ .

Condiciones similares se aplican a  $\bar{T}$  e  $\bar{y}$ .

El valor cuadrático medio (rms) de las fluctuaciones es también independiente del tiempo de medición.

En cambio, si el flujo sí varía con el tiempo, como en un motor de explosión, la media y rms se obtienen por promedio de un conjunto de experimentos. La media y la rms son dos medidas de las características de la amplitud de la señal. Una descripción completa de la variación de la señal viene dada por la función de densidad de probabilidad (PDF) de la amplitud. La PDF de la fracción de mezcla  $f$  tiene gran importancia en flujos reactivos. La Figura V.17 muestra las PDFs para varios tipos de señal. Notar que para la fracción de mezcla  $p(f)$  solo puede ser positiva y definida para  $0 < f < 1$ .

La Figura V.18 muestra algunas PDF medidas en un flujo turbulento libre.

Las funciones delta o de pico en  $f = 0$  corresponden al fluido externo puro. La componente cuasi-gaussiana de cada PDF corresponde al flujo totalmente turbulento. La transición entre el pico y la curva cuasi-gaussiana corresponden al fluido de la supercapa que, en realidad, tiene un espesor finito.

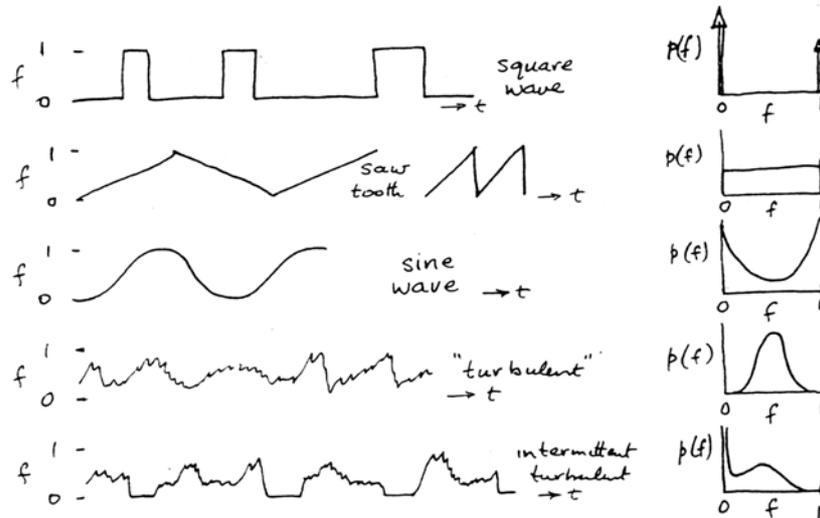


Figura V. 17: Formas de PDF

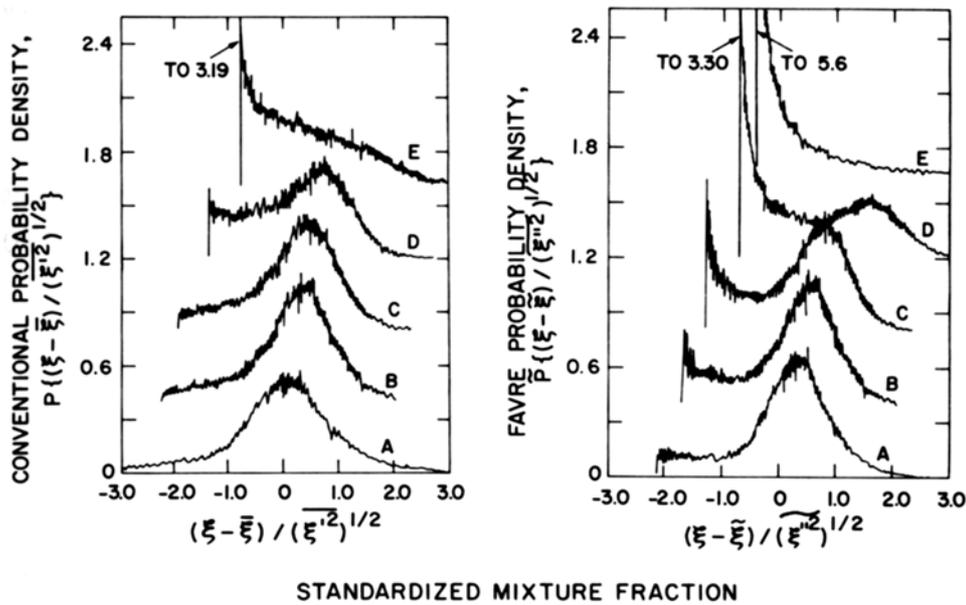


Figure 7.23 Conventional and Favre pdfs measured in a hydrogen-air diffusion flame at 40 jet diameters from the nozzle by Kennedy and Kent.<sup>68</sup> Radial distances in nozzle radii: (A) 0.0, (B) 1.16, (C) 2.33, (D) 4.65, (E) 9.31.

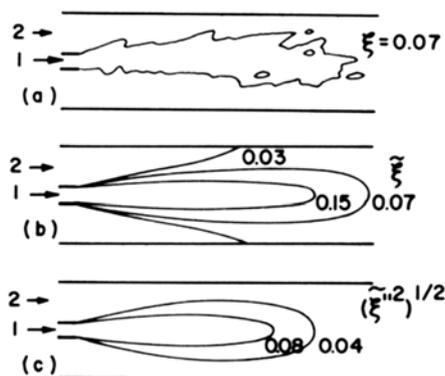
Figura V. 18: PDFs experimentales

Finalmente, se debe notar que dada una variable  $Q = Q(f)$  (por ejemplo, escalares conservados en química rápida) se puede promediar con la PDF de  $f$ :

$$\bar{Q} = \int_0^1 Q(f)p(f)df. \tag{5.23}$$

**5. 4. 1. 1. 3. Predicción de propiedades promedio**

La información instantánea de los campos de flujo y de escalares es muy difícil de predecir y de dudosa utilidad. La Figura V.19 muestra curvas de contorno instantáneas de  $f$ , y de su media y rms para un chorro confinado mezclándose con una corriente confluyente.



**Figure 7.20** Mixing patterns in a typical turbulent reacting flow with nonpremixed reactants entering in streams 1 and 2: (a) instantaneous isopleth for a conserved scalar  $\xi$ ; (b) isopleth for the Favre average of  $\xi$ ; (c) contours of root-mean-square fluctuation of  $\xi$  (after R. W. Bilger<sup>66</sup>).

Figura V. 19: Fracción de mezcla instantánea, media y rms

Las curvas instantáneas son muy complejas y cambian continuamente durante la medición. Para usos ingenieriles es suficiente con especificar los dos primeros momentos (media y rms).

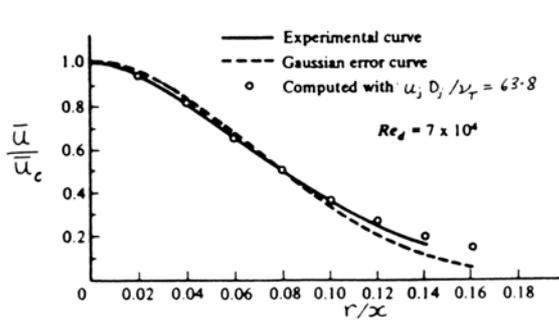
Para flujos de alto número de Reynolds y densidad uniforme es posible derivar ecuaciones diferenciales de conservación de masa, cantidad de movimiento, fracción de mezcla y su rms, ecuaciones que se resuelven por métodos numéricos. Estos modelos empíricos dan bastante buenos resultados para la mezcla de chorros no reactivos. Por lo tanto, se hallan soluciones similares a las previamente encontradas:

$$\frac{\bar{u}}{u_c} = \frac{5.9}{x/D_c} \left[ 1 + 63.8 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right]^{-2} \tag{5.24}$$

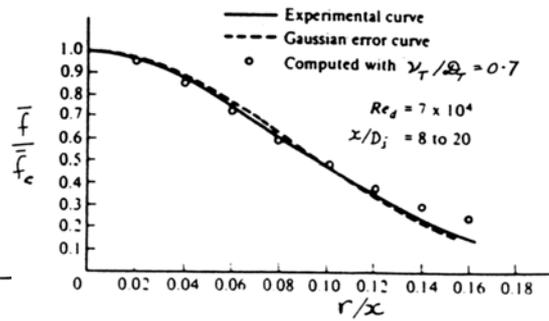
$$\bar{f} = \frac{5.3}{x/D_c} \left[ 1 + 63.8 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right]^{-2} \frac{\nu_T}{D_T} \tag{5.25}$$

con un número de Schmidt turbulento ( $\nu_T/D_T$ ) de aproximadamente 0.7. Comparando estas soluciones con las del chorro laminar se obtiene que  $u_c D_c / \nu_T \gg 68$ . Las gráficas

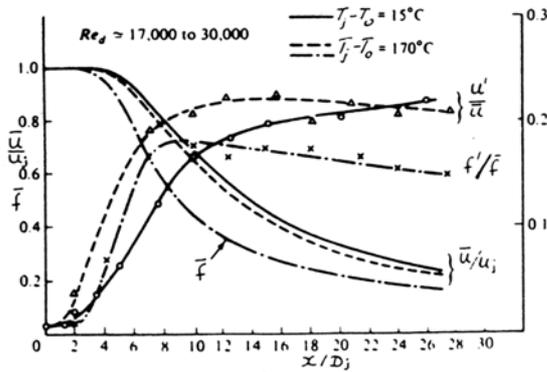
de mezclado y de velocidad serán entonces similares a las ya vistas para un  $Re = 68$ , excepto que los contornos de fracción de mezcla se ubican en radios ligeramente mayores ( $63.8$  es mayor que  $3Re^2/256$  y  $5.3$  es menor que  $3Re/32$ ). La Figura V.20 muestra la variación de algunas propiedades medidas en un chorro redondo de aire caliente. Mediciones más recientes indican valores de  $f'$  algo más alto en el eje lejos del inyector ( $f'/f \cong 0.23$ ).



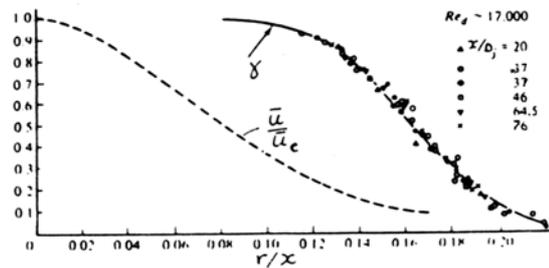
(a) Velocidad media



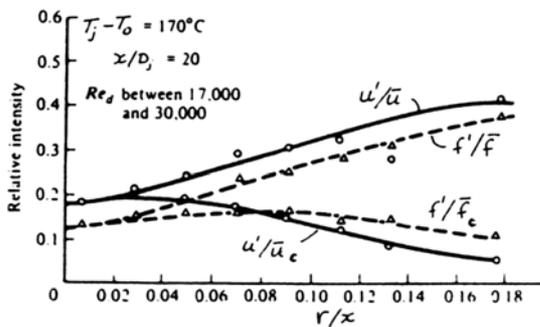
(b) Fracción de mezcla media



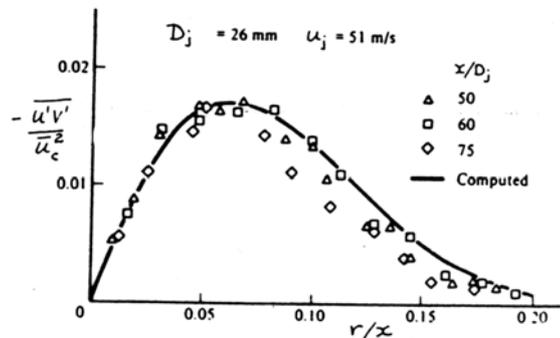
(c) Valores en el eje



(d) Intermittencia



(e) Valores cuadráticos medios



(f) Tensiones de Reynolds

Figura V. 20: Chorro turbulento en aire

Cuando la densidad del chorro es distinta de la del fluido circundante, la velocidad y la composición lejos del inyector se pueden predecir con lo anterior si se reemplaza el diámetro del chorro por un diámetro efectivo  $D_{CE}$ , definido por

$$D_{CE} = D_C \left( \frac{\rho_C}{\rho_0} \right)^{1/2}. \quad (5.26)$$

#### 5. 4. 1. 2. Llamas de difusión turbulenta

##### 5. 4. 1. 2. 1. Teoría del escalar conservado en química rápida

En condiciones turbulentas de reacción química, la definición de fracción de mezcla y sus ecuaciones de transporte para la media y la varianza aún se pueden aplicar.

Los métodos teóricos que se basan en escalares conservados tales como la fracción de mezcla  $f$  tienen la ventaja de evitar tratar de promediar el término de velocidad de reacción. Por ejemplo, el promedio de la velocidad de reacción para la especie  $F$  en la reacción  $aF + bO \rightarrow \text{Productos}$  es

$$\overline{w_F} = - \overline{A_F y_F^a y_O^b e^{-\frac{E}{RT}}} \neq -\overline{A_F} \overline{y_F^a} \overline{y_O^b} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.27)$$

donde  $A$  y  $E$  son constantes.

El error introducido al usar la última expresión puede ser de varios órdenes de magnitud, particularmente cuando la química es rápida y es la mezcla la que controla la velocidad.

En el método de escalar conservado el campo de mezcla se obtiene resolviendo ecuaciones de transporte para  $f$  y su rms. Si asumimos que los efectos de la densidad se pueden corregir como se vio anteriormente, el promedio de  $f$  estaría dado por:

$$\bar{f} = \frac{5.3}{x/D_C} \sqrt{\frac{\rho_C}{\bar{\rho}_f}} \left[ 1 + 63.8 \left( \frac{r}{x} \right)^2 \right]^{-2 \frac{v_T}{D_T}} \quad (5.28)$$

y  $f_{rms}/\bar{f}$  se obtendría de una figura como la V.20 (c) y (e). En la última ecuación,  $\rho_f$  es la densidad media en la región de la llama y no la del fluido circundante  $\rho_0$ , dado que esta ecuación sale de balancear cantidades de movimiento y la mayor parte del impulso cerca del eje es el de la llama, cuya densidad es más cercana a  $\rho_f$  que a  $\rho_0$ . Igual que en

el caso de la llama laminar, la llama estará ubicada en la superficie de contorno donde  $f = f_s$ . Luego, la longitud media de la llama estará dada por:

$$\frac{L_m}{D_c} \cong \frac{5.3}{f_s} \sqrt{\frac{\rho_c}{\bar{\rho}_F}} \quad (5.29)$$

La longitud visible de la llama será mucho mayor ya que hay una buena probabilidad que el valor instantáneo de  $f$  sea igual a  $f_s$  si  $\tilde{f}$  es bastante menor que  $f_s$ . Para ver esto, recurriendo a las gráficas de las PDF dadas anteriormente, vemos que en el eje el máximo valor alcanzado por  $f$  es aproximadamente  $2 f_{rms}$  más alto que la media. Digamos

$$\tilde{f} + 2f_{rms} = f_s \text{ o bien, } \tilde{f} = \frac{f_s}{1 + 2\frac{f_{rms}}{\tilde{f}}} = \frac{f_s}{1.46}, \text{ donde hemos tomado } \frac{f_{rms}}{\tilde{f}} \cong 0.23 \text{ en}$$

el eje del chorro. Con este valor de  $\tilde{f}$  resulta una longitud de llama visible

$$\frac{L_v}{D_c} = 5.3 \frac{1.46}{f_s} \sqrt{\frac{\rho_c}{\bar{\rho}_F}} \cong 1.46 \frac{L_m}{D_c}. \quad (5.30)$$

Para una llama de difusión de hidrógeno en aire  $\rho_c = 0.083 \text{ kg/m}^3$ ;  $\rho_f = 0.15 \text{ kg/m}^3$ ,  $f_s = 0.0283$ , lo que resulta en  $L_m \cong 140 D_c$ ;  $L_v \cong 200 D_c$ . La Figura V.21 muestra valores de  $L_m / D_c$  en función del número de Froude  $U_c / g D_c$ ; el número de Froude nos indica la influencia de la flotación, y esta es tal que aumenta el mezclado y acorta la llama.

La solución obtenida para  $L_m$  sería aplicable a un número de Froude infinito; se aprecia que ésta sobrepredice la longitud de llama en un 10%. En la figura V.21(b) se ve que la longitud de llama visible  $L_v$  sería de unos  $130 D_c$ , que es 1.4 veces el valor dado en V.21(a), lo que estaría de acuerdo con la teoría desarrollada anteriormente, es decir,  $L_v / L_m$  estaría bien, es  $L_m$  la que es muy alta. La figura (b) también muestra que para un número de Froude dado las concentraciones de las especies principales son independientes del número de Reynolds y de la escala de tiempo del problema  $D_c / U_c$ . Esto es consistente con la Hipótesis de Similaridad y la presunción de química rápida.

La considerable superposición de los perfiles de  $H_2$  y  $O_2$  en la figura (b) no indica, por supuesto, lentitud de las reacciones químicas sino el resultado de las fluctuaciones de la fracción de mezcla. El punto de muestreo está alternativamente en el lado rico y en el lado pobre de la llama. Las composiciones y temperaturas medias pueden obtenerse

asumiendo química rápida y usando el método de un solo paso o equilibrio químico, para obtener valores de equilibrio  $y_i^e(f)$  y  $T^e(f)$ . Los valores medios entonces se obtendrían promediando con la PDF.

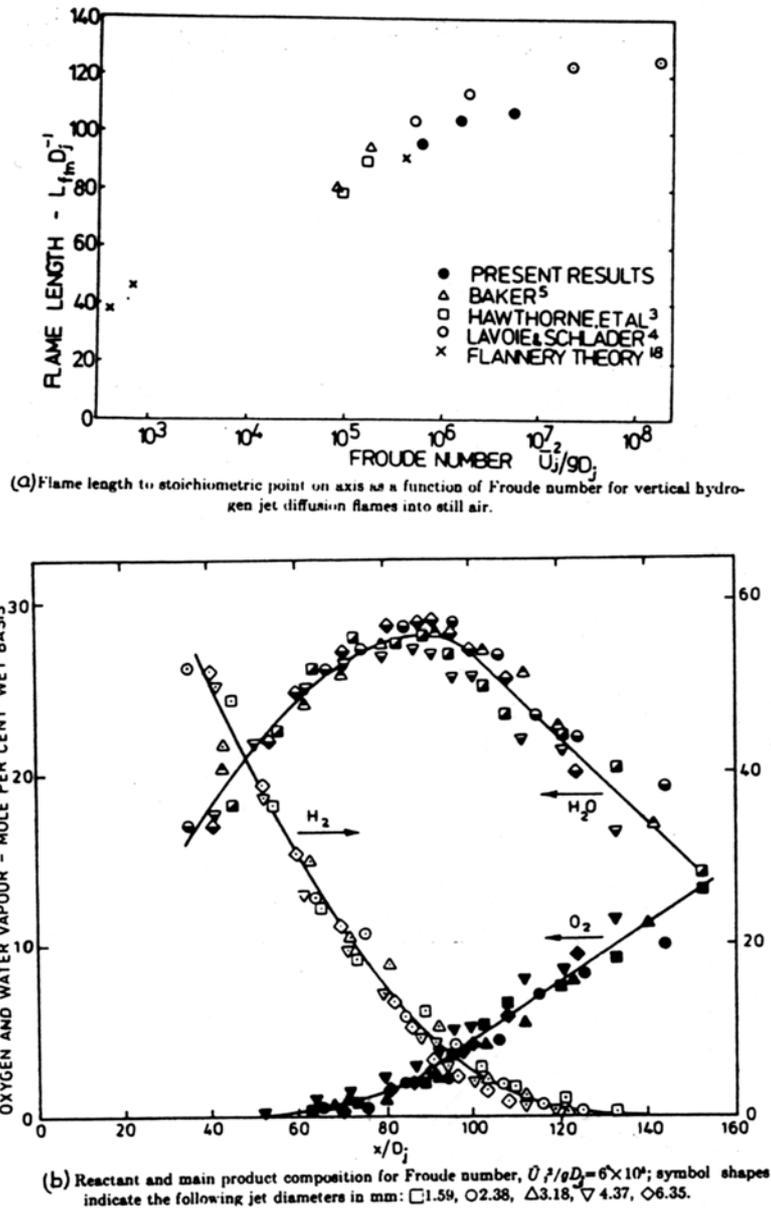


Figura V. 21: Llama de hidrógeno en aire

De manera similar se obtienen las fracciones molares.

Se ve que el efecto de la turbulencia es aumentar las concentraciones medias de los reactantes y disminuir las de los productos con respecto a los valores perfectamente mezclados o "laminares", y la diferencia es proporcional al valor rms de la fracción de

mezcla. Se puede encontrar una relación similar para la temperatura, utilizando las relaciones lineales del modelo de un solo paso.

La teoría así presentada desprecia los efectos de flotación en la mezcla y la mayoría de los efectos de las grandes diferencias en densidad. Estos factores hacen dudoso el uso directo de los datos obtenidos del mezclado de chorros inertes de densidad uniforme. Afortunadamente, es posible resolver las ecuaciones de balance para los campos de flujo y fracción de mezcla incluyendo densidades variables, el efecto de flotación, y otros factores tales como corrientes co-fluyentes, y así obtener mejor acuerdo con los resultados experimentales para llamas de hidrógeno en aire.

Para llamas de hidrocarburos en aire ni el modelo de un solo paso ni el de equilibrio completo funcionan bien ya que modelan pobremente el CO. Las correlaciones entre especies y fracción de mezcla obtenidas de experimentos laminares se pueden utilizar para pesarlas con una PDF y obtener promedios para llamas turbulentas, con buen resultado como indica la Figura V.22.

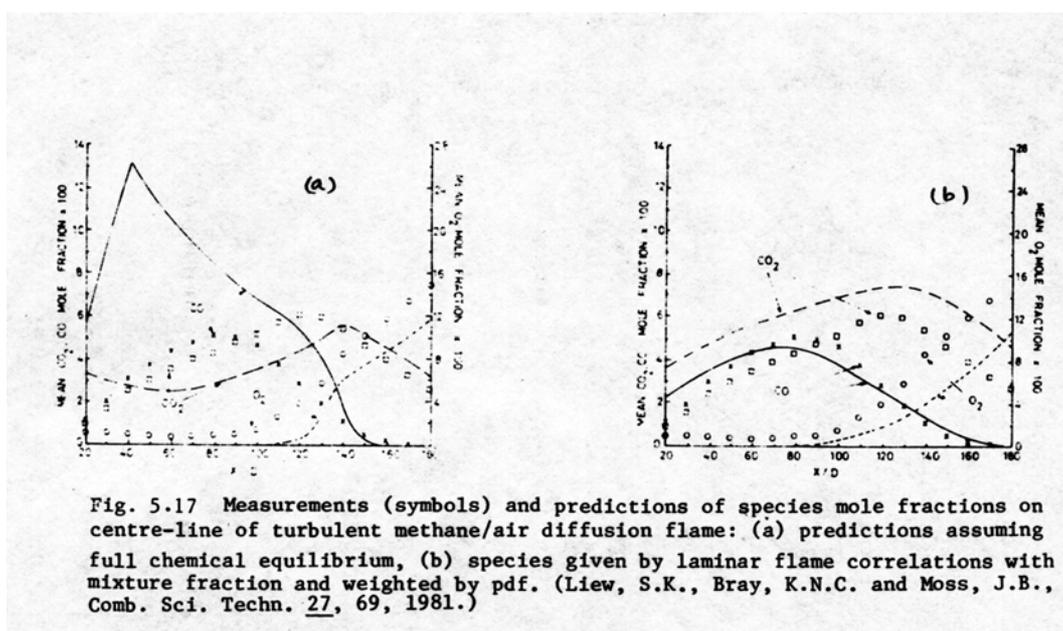


Figura V. 22: Modelado de llamas de difusión

Los perfiles radiales de composición muestran la misma superposición de oxígeno y combustible que se habían visto anteriormente. Se reitera que esto no se debe a la lentitud de las reacciones químicas sino al comportamiento fluctuante, básico a la turbulencia.

#### 5. 4. 1. 2. 2. Aplicación al diseño de combustores

La Figura V.23 muestra predicciones y mediciones de la fracción de mezcla en un horno cilíndrico con gas de alumbrado y aire quemando en un quemador anular.

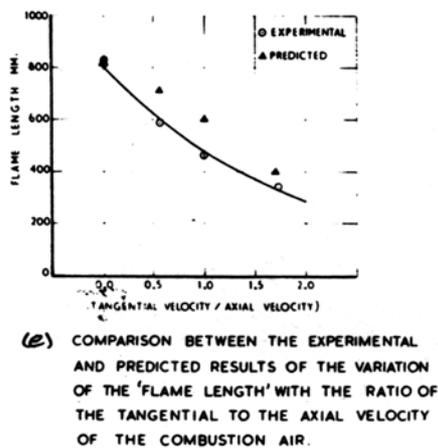
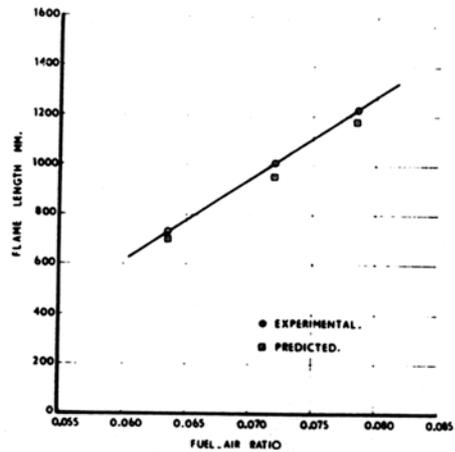
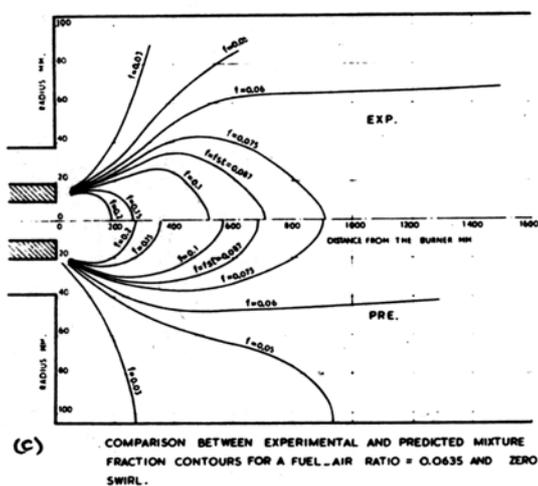
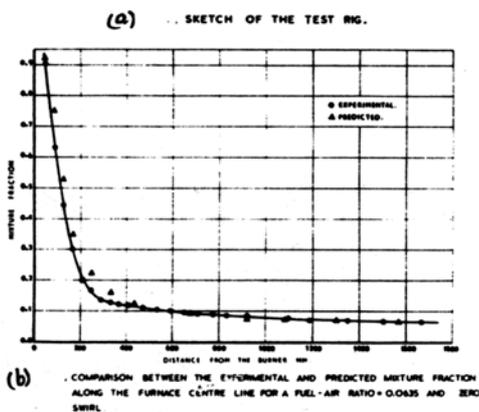
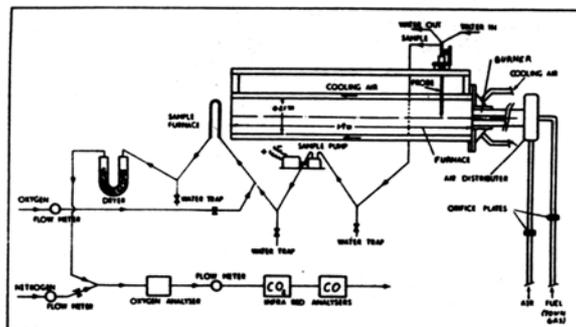


Figure 5.20 Predictions and measurements of mixture fraction and mean flame length for a cylindrical furnace with a concentric fuel and air jet burner. El Mahallawy, F.M., Lockwood, F.C. and Spalding, D.B. Combustion Institute European Symposium 1973, Weinberg F.J., Academic Press, 633-638, 1973.

Figura V. 23: Quemadores de hornos y cámaras de combustión

Las predicciones se hicieron en el modelo de densidad uniforme, axisimétrico, visto anteriormente, un modelo muy simple de turbulencia para  $v_T$  y  $D_T$ , y un modelo muy elemental de obtener  $\rho$  a partir de  $f$ .

Se ve que el mezclado es muy importante en la determinación de la forma de la llama y su longitud en este horno y, en consecuencia, de la radiación a las paredes. La fórmula simple del chorro daría un largo de llama de unos 100 diámetros del inyector en lugar de los 35 diámetros observados. El modelado utilizando resultados de flujos fríos es una técnica usual para determinar los contornos de mezclado en estos diseños, pero últimamente el modelado numérico está siendo más utilizado a medida que se vuelve más rápido y barato.

En el estado actual del modelado de flujo y combustión en sistemas turbulentos se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1) Es posible modelar sistemas tridimensionales.
- 2) Existen métodos para modelar la transferencia de calor por radiación.
- 3) También se pueden modelar gotas, partículas de carbón y cenizas.
- 4) Se pueden modelar flujos variables en el tiempo (motores alternativos).
- 5) Se promedia utilizando el proceso de Favre para tener en cuenta las fluctuaciones grandes de densidad.
- 6) Aún hay problemas en predecir el transporte en el caso de flujos con rotación o gran curvatura de la línea de corriente.
- 7) La cinética de la fase gaseosa en flujo turbulento aún es el problema de investigación más significativo.

Por medio de la simulación numérica se están obteniendo resultados muy útiles en combustores de turbinas de gas, hornos de fundición de vidrio, hornos de cemento, y muchos otros.

## 5. 4. 2. Llamas turbulentas premezcladas

### 5. 4. 2. 1. Introducción

En la práctica los combustores utilizan combustión turbulenta, debido a los altos números de Reynolds del flujo y a las mayores intensidades de combustión que se pueden obtener con la combustión turbulenta. La combustión turbulenta homogénea (en fase gaseosa) puede clasificarse en principio en premezclada o de difusión, aunque en muchos casos ocurren ambos tipos. Los ejemplos de llamas turbulentas premezcladas incluyen grandes quemadores de calderas de gas, la llama en el motor de CI, y los posquemadores de los motores a reacción. Otras clasificaciones podrían ser estacionarias, ya sean abiertas (quemador Bunsen abierto) o cerradas (posquemador del reactor) y transitorias (generalmente cerradas como en el motor de CI o las llamas en tubos). Estas clasificaciones son importantes ya que la interacción entre la mecánica de los fluidos y la onda de combustión es crucial. Es esta interacción la que hace a la teoría de llamas turbulentas tan importante, ya que a diferencia de la llama laminar, la velocidad de la llama no depende solamente de las propiedades de los reactantes.

Desafortunadamente, la teoría de llamas turbulentas no ha progresado mucho desde la suposición original de Damkohler sobre los efectos de la turbulencia en la onda de combustión. El postuló que los efectos eran de dos tipos; la turbulencia de mayor escala servía para arrugar el frente de llama, aumentando el área y, como cada porción del frente aún se propagaba con la velocidad laminar, la velocidad global de la llama aumentaba. Además, la turbulencia de menor escala aumenta la difusividad de calor y materia dentro del frente de llama y la velocidad de la llama también aumentaría.

Aunque estos conceptos de los efectos de la turbulencia en la estructura del frente de llama aún sirven de base al trabajo actual, hoy se reconoce que las propiedades de la turbulencia en la mezcla fresca no son suficientes para definir el problema, y otros efectos como la “turbulencia generada por la llama” y el problema del acoplamiento entre el frente de llama y el campo turbulento son cruciales para el problema.

En la década del 50 se libró una gran “batalla” entre los seguidores del modelo de llamas turbulentas basado en la hoja de llama arrugada, y los que proponían el concepto de la zona de reacción distribuida en el que el frente de llama es ensanchado por la turbulencia.

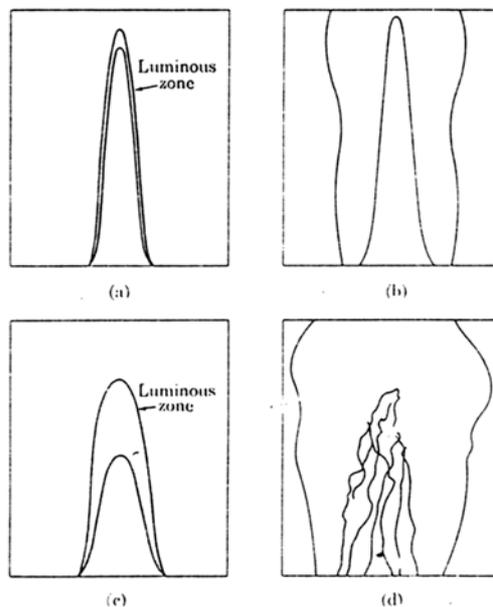
Se deben tener presentes las siguientes características de las llamas turbulentas:

- 1) La velocidad de la llama turbulenta es comúnmente, por lo menos un orden de magnitud mayor que la velocidad laminar. Esto es de gran importancia puesto que la longitud de la llama es menor y el sistema de combustión puede hacerse más compacto.
- 2) El frente de llama es más grueso y a simple vista tiene una apariencia difusa de pincel.
- 3) Las llamas turbulentas son ruidosas, generando ruido blanco.

#### 5. 4. 2. 2. Llamas estacionarias no confinadas

La llama del quemador Bunsen en modo turbulento es el ejemplo más conocido de la llama estacionaria no confinada. Éste, junto con las llamas planas turbulentas ha recibido gran atención por los experimentadores. En este contexto, estacionario significa que las propiedades promedio son estacionarias aunque el campo de flujo turbulento es, por supuesto, no estacionario. El término estacionario se usa para diferenciar estas llamas de aquellas que se propagan a partir de una fuente de ignición en un recipiente cerrado o un tubo.

La Figura V.24 muestra una llama típica de quemador Bunsen turbulenta y una llama laminar. Los gases quemados son no confinados en el sentido que se pueden expandir libremente, a diferencia de la llama en un conducto.



(a) Direct exposure of laminar flame. (b) Corresponding instantaneous schlieren image of laminar flame. (c) Direct exposure of turbulent flame. (d) Corresponding instantaneous schlieren image of turbulent flame.

Figura V. 24: Imágenes de llamas laminares y turbulentas

Para tales llamas no confinadas se considera que los gases frescos y sus propiedades turbulentas son los factores importantes que afectan la propagación de la llama. Básicamente no hay turbulencia generada en el seno de los gases quemados como en el caso de las llamas de estela (llamas donde la velocidad del flujo circundante excede la de la llama), dado que no se generan grandes tensiones de corte entre los gases quemados y el aire circundante. Por consiguiente, este sistema debe considerarse controlado por la turbulencia que traen los chorros iniciales.

Experimentalmente, la turbulencia de los chorros iniciales se puede producir utilizando un tubo largo con número de Reynolds alto ( $>2000$ ), en cuyo caso la turbulencia es la de un flujo totalmente desarrollado a la salida del tubo. También se puede generar turbulencia casi-isotrópica (no-direccional) colocando grillas u otros accesorios en el flujo corriente arriba.

La mayoría de los resultados experimentales indican para estas llamas una estructura de frente de llama arrugado. La Figura V.25 muestra la esencia del modelo de frente de llama arrugado originalmente propuesto por Damkohler.

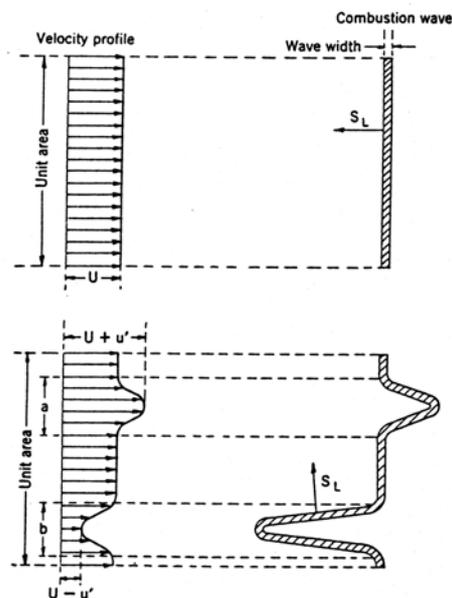


FIG. 212. Model of combustion wave in turbulent flow (Damköhler).

Figura V. 25: Modelo de frente de llama de Damköhler

La Figura V.26, propuesta por Karlovitz, muestra cómo la llama adquiere picos hacia los gases quemados, lo que se observa experimentalmente. De acuerdo a este modelo la razón de velocidades de llamas turbulenta a laminar debiera ser del orden del cociente

entre el área de frente arrugada y el área proyectada. Sin embargo, el efecto de la curvatura del frente sobre la velocidad de la llama altera un poco esta proporción.

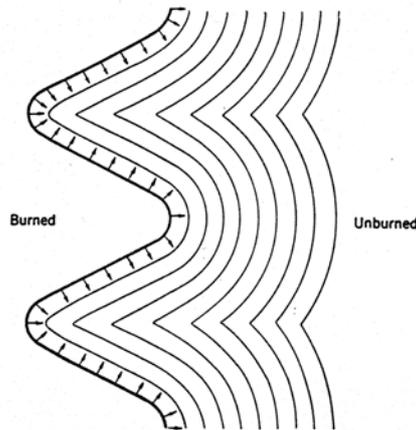


Fig. 214. Propagation of an undulated combustion wave (Karlovitz).

Figura V. 26: Frente de llama ondulado

Con este modelo simple de frente de llama arrugada es difícil justificar aumentos en velocidad de llama de laminar a turbulenta de más de tres o cuatro veces. Para obviar esta dificultad, Shelkin ha propuesto que islas de mezcla no quemada se separan del frente de llama, como se muestra en la Figura V.27, multiplicando el área del frente de llama.

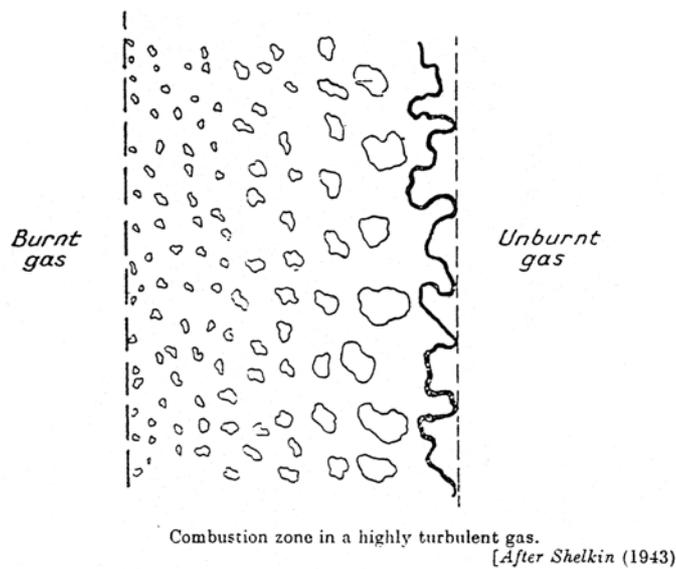


Figura V. 27: Modelo de islas de mezcla

A pesar de la aparente simplicidad de este flujo, no se han desarrollado ni una teoría general ni correlaciones empíricas para el efecto de la turbulencia en la velocidad de llama. Bollinger y Williams encontraron una correlación para sus resultados, como se muestra en la Figura V.28.

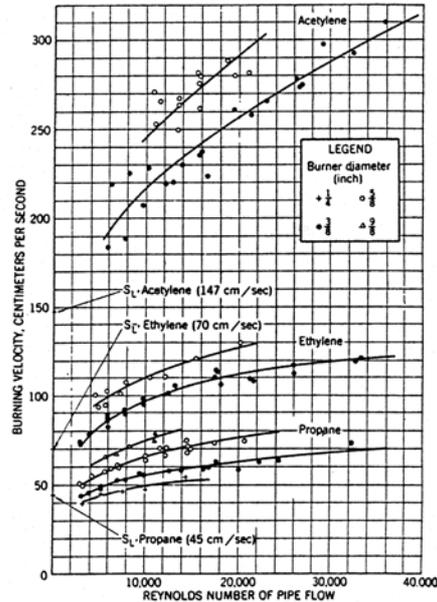


FIG. 213. Variation of turbulent burning velocity with Reynolds number of flow (Williams and Bollinger).

Figura V. 28: Velocidad de llama, combustibles y número de Reynolds

Según estos resultados  $S_T/S_L \cong 0.18 d^{0.26} Re^{0.24}$ , con el diámetro hidráulico  $d$  del tubo en cm.

Otros resultados pueden ser interpretados como  $S_T = S_L + u'$  donde  $S_T$  y  $S_L$  son las velocidades laminar y turbulenta y  $u'$  el valor cuadrático medio de las fluctuaciones de velocidad en la mezcla no quemada. Karlovitz ha derivado la fórmula que se indica en la Figura V.29, en base a argumentos heurísticos (lógicos pero sin base física) basados en la teoría de la turbulencia, pero su trabajo requiere postular la existencia de grandes cantidades de turbulencia generada por la combustión para coincidir con resultados experimentales.

Aunque los estudios recientes tienden a confirmar la estructura de frente arrugado para estas llamas, la influencia de la turbulencia de pequeña escala no se puede descartar.

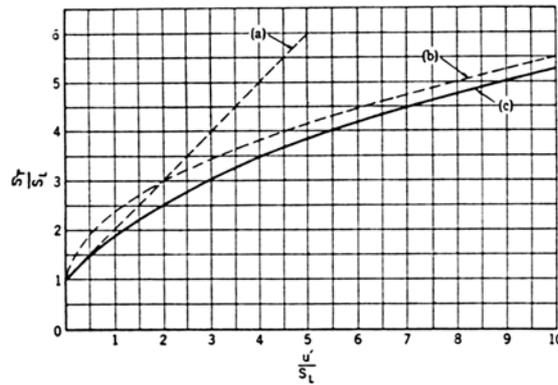


FIG. 215. Theoretical ratio of total turbulent burning velocity  $S_T$  to laminar burning velocity  $S_L$  as function of turbulent intensity  $u'$  (Karlovitz *et al.*).

Curve (a):  $S_T/S_L = 1 + u'/S_L$ ;  $t_i \ll t_0$

Curve (b):  $S_T/S_L = 1 + \sqrt{2u'/S_L}$ ;  $t_i \gg t_0$

Curve (c):  $S_T/S_L = 1 + [(2u'/S_L)(1 - (1 - e^{-u'/S_L})S_L/u')]$

Figura V. 29: Modelo de velocidad de llama turbulenta

### 5. 4. 2. 3. Llamas estacionarias confinadas

La llama típica de esta clase es una llama turbulenta que se extiende detrás de una varilla estabilizadora, en un conducto. Se considera que la extensión de la llama es controlada por la turbulencia generada por el alto nivel de tensiones de corte en la cola de gases quemados. Este flujo turbulento engolfa la mezcla fresca en una manera similar al engolfamiento del flujo potencial por el fluido turbulento en un chorro o una estela.

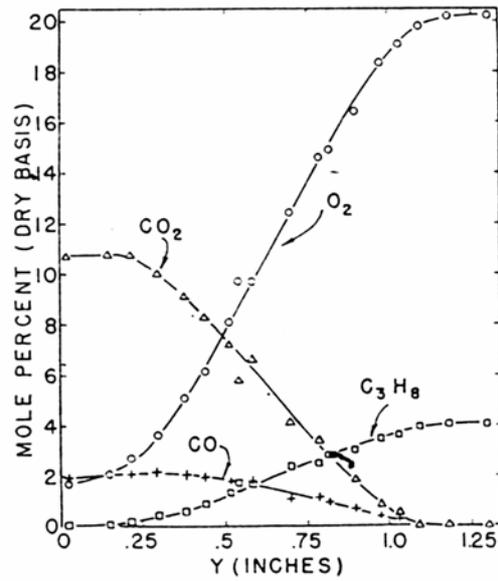
Las fotografías tomadas con técnica Schlieren indican que el frente de llama es arrugado y continuo, pero las tomas de muestras indican que hay considerable cantidad de mezcla fresca, bien adentro del frente de llama, llegando incluso al eje de la llama, como se muestra en la Figura V.30.

La gran expansión volumétrica del gas quemado produce un flujo con altas tensiones de corte, como se muestra en la Figura V.31.

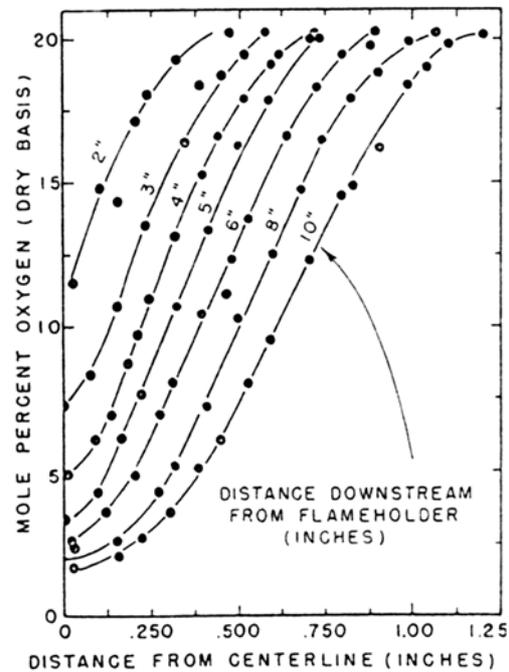
La estructura del frente de llama es evidentemente más parecida al modelo de Shelkin de islas separadas, excepto que las islas de mezcla fresca estarán contorsionadas y sometidas a altas tensiones de corte.

Spalding ha desarrollado una teoría (Eddy Break-Up, EBU, o rotura de vórtices) basada en la manera en que se genera la turbulencia y cómo engolfa mezcla fresca en flujos turbulentos libres de tipo de corte. Esta teoría requiere la computación numérica del campo de flujo para ser aplicada. El método da buenas predicciones de la expansión de la llama y las últimas versiones dan resultados que concuerdan aceptablemente con las

distribuciones de velocidad y concentración de las figuras anteriores. El modelo incorpora los efectos separados de transferencia de calor y masa y de reacción química en el control de la velocidad de combustión, y al mismo tiempo predice y hace uso de las fluctuaciones de concentración y temperatura en la región de alta temperatura. Aunque hacen falta más refinamientos, este tipo de llama, con este método, es el mejor comprendido de todas las llamas turbulentas premezcladas.



Composition profiles (100 ft/sec flame,  
X = 10 in.).



Oxygen concentration profiles (100 ft/sec  
inlet velocity).

Figura V. 30: Llama de propano estabilizada

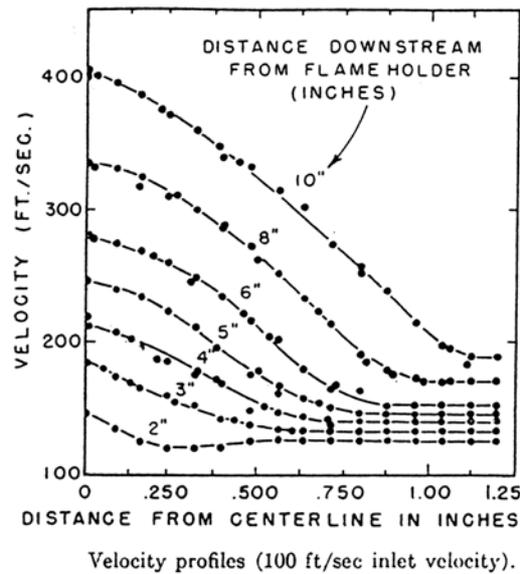


Figura V. 31: Gradientes de velocidad en la llama

#### 5. 4. 2. 4. Llamas no estacionarias

Las dos llamas no estacionarias más importantes son la propagación de una llama turbulenta por un tubo lleno de mezcla combustible, y la propagación de una llama en un recipiente cerrado (como en un motor de CI). También es importante el crecimiento de una llama esférica en una mezcla combustible, ya que esto representa la situación de ignición.

Si una mezcla combustible en un tubo abierto o muy largo, es encendida en un extremo, la expansión de los productos de combustión causará un flujo de mezcla fresca empujado por el frente de llama, y, si el número de Reynolds es suficientemente alto, se formará un frente de llama turbulento.

La velocidad de la llama turbulenta es mayor que la de la llama laminar y es evidente que los niveles de turbulencia a ambos lados del frente de llama son importantes.

La velocidad de combustión se obtiene restando de la velocidad aparente del frente de llama la velocidad de la mezcla fresca.

En los motores de CI deliberadamente se crea turbulencia en la mezcla fresca mediante un diseño apropiado de las válvulas y zonas de extrusión. Estos diseños se usan para generar velocidades de llama cuatro veces o más, más altas que la velocidad laminar, lo que resulta en una combustión rápida pero uniforme, necesaria en los motores modernos de alta velocidad. El campo turbulento es muy complejo y difícil de investigar empíricamente o de analizar con algún grado de significación. La rotación de la masa

gaseosa puede o no ser beneficiosa, dependiendo de la ubicación de la bujía de encendido. Los flujos con rotación y con un centro de gas caliente son estratificados y estables, y la mezcla turbulenta es suprimida; lo opuesto sucede en flujos en rotación con gas caliente en la parte exterior.