

# INFLUENCIA DE LA DIFUSION TRANSVERSAL O RECOMBINACION DE LOS RADICALES EN LA ESTRUCTURA DE LAS LLAMAS

## 1. Introducción.

LA teoría de las llamas laminares, que ha alcanzado en los diez últimos años un estado avanzado de solidez, permite predecir con notable aproximación las propiedades y estructura de las llamas, cualquiera que sea la complicación del esquema cinético de la reacción que las soporta, en el supuesto de que el comportamiento de la llama responde a unas condiciones idealizadas que normalmente no se presentan fuera del laboratorio.

Gran parte del impulso comunicado a esta rama de la Combustión procede del ya clásico ciclo de conferencias pronunciadas por el Profesor Von KÁRMÁN en la Sorbona durante el curso 1951-1952 [1].

Un primer paso en el intento de estudiar llamas en condiciones más próximas a la realidad, consistente en tener en cuenta el intercambio de calor con el medio circundante, ha sido considerado por diferentes autores. La literatu-

ra sobre el tema ha alcanzado en los últimos cuatro años una sorprendente extensión. Las referencias [2] a [6] dan una idea de los progresos conseguidos y estado actual de conocimientos sobre el problema.

Otra etapa lógica en el estudio de configuraciones más próximas a las condiciones reales, puede ser aquella que tenga en cuenta el intercambio de masa entre la llama y la atmósfera que la rodea.

La referencia [5] contiene un primer estudio de la influencia de la dilución en las características de una llama soportada por una reacción de primer orden. En dicho trabajo se supone que una parte de los productos de la reacción abandona transversalmente la llama y que los productos son sustituidos por gases inertes a la misma temperatura.

El presente trabajo muestra un nuevo aspecto de la misma idea: En una llama soportada por una reacción en cadena, en la que distinguimos únicamente tres especies:

Por IGNACIO DA-RIVA  
Ingeniero Aeronáutico.

A, reactante; B, radical, y C, producto; el radical se difunde lateralmente siendo sustituido por gases inertes. Se comprende que, debido a la usualmente pequeña concentración de los radicales y a su importante papel en la propagación de la cadena, la estructura de la llama sea muy sensible a la menor perturbación en la concentración de éstos, ya sea producida la perturbación por difusión lateral, recombinación prematura o porque el radical reaccione con especies extrañas provistas de enlaces químicos de fácil rotura (inhibidores).

La ordenación de este trabajo es la siguiente; Primeramente, se plantean las ecuaciones de difusión, conservación de las especies y conservación de la energía suponiendo que, como ocurriría en el caso ideal, existen solamente tres especies, A, B y C. Se comprueba que la influencia de la difusión lateral del radical y la presencia de una reacción de inhibición o recombinación extrañas, son formalmente idénticas, al menos para las concentraciones de radical usuales en las llamas y que, por tanto, el estudio se reduce al de una llama unidimensional en la que aparece una nueva reacción (la de inhibición) y una nueva especie (el producto de esta reacción o los gases inertes introducidos transversalmente) que en adelante representaremos por D.

Se hace aplicación de los resultados obtenidos al caso de una reacción en cadena formada por reacciones consecutivas de primer orden con energía de activación nula, introduciendo una temperatura de ignición para simular la presencia de la energía de activación.

Finalmente, se discuten los resultados obtenidos que, lógicamente, tienen un valor puramente cualitativo y se indican las nuevas orientaciones que seguirá la investigación sobre este tema.

## 2. Notación.

$c_p$	= calor específico medio a presión constante.
$D_{ij}$	= coeficiente binario de difusión entre las especies $i$ y $j$ .
$h_i$	= entalpía específica de la especie $i$ .
$l$	= coeficiente de difusión lateral.
$m$	= $\rho V$ = gasto másico de mezcla medido paralelamente a la dirección de propagación de la llama.
$M$	= peso molecular medio.
$M_i$	= peso molecular de la especie $i$ .
$q_i$	= entalpía reducida de formación de la especie $i$ .
$T$	= temperatura.
$V$	= velocidad de la mezcla.
$\vec{V}_{d_i}$	= velocidad de difusión de la especie $i$ .
$V_{d_{ix}}$	= componente en la dirección del eje $x$ del vector anterior.
$V_{d_{iy}}$	= componente en la dirección del eje $y$ del vector anterior.
$w_i$	= factor constante del término de reacción en la reacción $i$ .
$W_i$	= velocidad de la reacción $i$ por unidad de volumen.
$x$	= coordenada geométrica. Paralela a la dirección de propagación de la llama.
$X_i$	= fracción molar de la especie $i$ .
$y$	= coordenada geométrica. Perpendicular a la dirección de propagación de la llama.
$\epsilon_i$	= fracción de flujo de la especie $i$ , medido paralelamente a la dirección de propagación de la llama.
$\lambda$	= conductividad térmica de la mezcla.
$\rho$	= densidad de la mezcla.
$\theta$	= $\frac{T}{T_{fa}}$ temperatura adimensional. Referida a la temperatura final adiabática.
$\zeta$	= $\frac{m c_p}{\lambda} x$ . Coordenada adimensional.
$\Lambda$	= $\sqrt{\frac{\lambda w_i}{m^2 c_p}}$ = autovalor de las ecuaciones de propagación de la llama.
$\mu$	= $\sqrt{\frac{\lambda l}{m^2 c_p}}$ = parámetro adimensional de difusión lateral.

## Subíndices.

A = variables correspondientes al reactante.

B = variables correspondientes al radical.

C = variables correspondientes al producto.

D = variables correspondientes a la especie adicional.

$o$  = condiciones en el límite frío de la llama.

$f$  = condiciones en el límite caliente de la llama.

### 3. Expresión de las velocidades de difusión

Las relaciones que ligán las velocidades de difusión con las fracciones molares de las diferentes especies son las siguientes [1]:

$$\frac{\nabla X_i}{X_i} = \sum_{j \neq i} \frac{X_j}{D_{ij}} (\vec{V}_{d_j} - \vec{V}_{d_i}) \quad (1)$$

Las componentes de las velocidades de difusión en la dirección de avance de la llama son fácilmente expresables en función de las fracciones molares  $X_i$  de las especies y las fracciones  $\epsilon_i$  de flujo en dicha dirección, que supondremos coincidente con el eje  $x$ .

$$V_{d_{ix}} = \frac{m}{\rho} \left[ \frac{\epsilon_i}{X_i} \frac{M}{M_i} - 1 \right] \quad (2)$$

Con lo que, si en las ecuaciones de difusión consideramos únicamente las componentes de velocidad paralelas al eje  $x$ , obtenemos las ecuaciones siguientes, clásicas en la teoría unidimensional de llamas:

$$\frac{dX_i}{dx} = \frac{mM}{\rho} \sum_{j \neq i} \frac{1}{D_{ij}} \left[ X_i \frac{\epsilon_j}{M_j} - X_j \frac{\epsilon_i}{M_i} \right]$$

Por el contrario, si consideramos las componentes normales al eje  $x$  y en el supuesto de que las especies principales A y C no se difundan apreciablemente, obtenemos las tres ecuaciones siguientes:

$$\frac{d(\log X_A)}{dy} = V_{d_{By}} \frac{X_B}{D_{AB}}; \quad (4a)$$

$$\frac{d(\log X_B)}{dy} = -V_{d_{By}} \left[ \frac{X_A}{D_{AB}} + \frac{X_C}{D_{BC}} \right]; \quad (4b)$$

$$\frac{d(\log X_C)}{dy} = V_{d_{By}} \frac{X_B}{D_{BC}}. \quad (4c)$$

Obsérvese que los términos  $\frac{d}{dy} (\log X_A)$  y  $\frac{d}{dy} (\log X_C)$  son del orden de  $X_B$  y, por tanto, pequeños en los casos normales, mientras que  $\frac{d}{dy} (\log X_B)$  es del orden de  $1 - X_B$ .

Lógicamente la especie B que escapa de la llama difundiendo transversalmente debe ser sustituida por una nueva especie D de gases inertes que penetran en virtud del proceso contrario. Esta nueva especie deberá ser tenida en cuenta al formular las ecuaciones de difusión en dirección del eje  $x$ , que ya no corresponderán a tres especies sino a cuatro: A, B, C y D.

### 4. Ecuación de reacción de la especie que se difunde lateralmente

Expresando que la variación del flujo de la especie B entre dos elementos de control próximos, normales a la dirección de propagación de la llama, es consecuencia: por una parte, de la cantidad de especie producida por la reacción química y, por otra, de la cantidad desaparecida por difusión lateral, resulta:

$$\frac{d}{dx} \rho X_B [V + V_{d_{Bx}}] = W_B - \frac{d}{dy} [\rho X_B V_{d_{By}}], \quad (5)$$

en la que  $V_{d_{Bx}}$  y  $V_{d_{By}}$  son las componentes de la velocidad de difusión paralela y normal, respectivamente, a la dirección de propagación de la llama, y  $V$  es la velocidad del movimiento medio.  $W_B$  representa la masa de especie B producida químicamente por unidad de volumen y tiempo.

En virtud de la ecuación [4 b], obtenemos la ecuación siguiente:

$$X_B V_{d_{By}} = - \frac{\frac{dX_B}{dy}}{\frac{X_A}{D_{AB}} + \frac{X_C}{D_{BC}}}, \quad (6)$$

que, en el caso particular, único que consideraremos en este estudio, de que sea:

$$D_{AB} = D_{BC} = D,$$

se reduce a:

$$X_B V_{d_{By}} = D \frac{d}{dy} \log(1 - X_B). \quad (7)$$

Con lo que la ecuación de reacción adopta la forma siguiente:

$$m \frac{d\epsilon_B}{dx} = W_B - \frac{d}{dy} \left[ \rho D \frac{d}{dy} \log(1 - X_B) \right]. \quad (8)$$

El cálculo del segundo término del segundo miembro requiere el conocimiento de las características de la zona de mezcla lateral, problema que no tratamos de abordar aquí. Nos limitamos a escribir la ecuación anterior en la forma aproximada siguiente:

$$m \frac{d\epsilon_B}{dx} = W_B + l \log(1 - X_B). \quad (9)$$

Siendo  $l \geq 0$  y constante a través de la llama.

Dentro de la aproximación considerada y teniendo en cuenta que la fracción molar de radical es generalmente muy pequeña, resulta que podemos escribir la ecuación anterior en la forma siguiente:

$$m \frac{d\epsilon_B}{dx} = W_B - l X_B \quad (10)$$

de la que deducimos que la influencia del proceso de difusión lateral es formalmente idéntica a la de una reacción de primer orden de recombinación del radical. El resultado es sumamente interesante, pues, como es sabido [7], las reacciones heterogéneas de recombinación son generalmente de primer orden.

### 5. Ecuación de la energía

Supondremos que los gases que se difunden lateralmente son sustituidos por otros a la misma temperatura. Por lo tanto, podemos escribir la ecuación de la energía en la forma tantas veces utilizada en la teoría de las llamas unidimensionales:

$$m \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^4 h_i \varepsilon_i = \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) \quad (11)$$

En la que para la interpretación del primer miembro debe observarse que, de entre los sumandos que aparecerían en el caso unidimensional, hay que excluir el flujo de entalpía debido a las especies que se difunden lateralmente e incluir el debido a las especies que, mediante la difusión lateral, han entrado a sustituir a las anteriores. Esta es la razón por la que aparece un sumando que depende de la fracción  $\varepsilon_D$  de flujo, en la dirección de avance de la llama, de especies extrañas a la primitiva reacción.

### 6. Solución de las ecuaciones

Con el fin de valorar la utilidad de las consideraciones expuestas, se ha elegido un modelo de reacción en cadena con reacciones consecutivas de primer orden y energía de activación nula, lo que simplifica extraordinariamente el pro-

blema al ser lineales las ecuaciones diferenciales resultantes.

Se han supuesto iguales los pesos moleculares y calores específicos de las diferentes especies e iguales a la unidad los números de LEWIS correspondientes a los diferentes coeficientes binarios de difusión.

La presencia de la energía de activación ha sido simulada mediante la introducción de temperaturas de ignición.

Finalmente, la difusión lateral, recombinación o inhibición, ha sido tenida en cuenta, como ya hemos dicho, introduciendo una nueva reacción y una nueva especie.

Utilizando las variables adimensionales  $\xi$  y  $\theta$ , y suponiendo que:

$$\frac{\lambda}{\rho D_{ij} c_p} = 1,$$

cualquiera que sea  $D_{ij}$ , obtenemos, para el esquema cinético formado por las reacciones:

1.º Reacciones principales:



2.º Reacción de recombinación o inhibición:



las ecuaciones siguientes:

a) Ecuaciones de difusión:

$$\frac{dX_i}{d\xi} = X_i - \varepsilon_i \quad (12)$$

b) Ecuaciones de reacción:

$$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = -u(\theta - \theta_1) \Lambda X_A \quad (13)$$

$$\frac{d\varepsilon_B}{d\xi} = u(\theta - \theta_1) \Lambda X_A -$$

$$-u(\theta - \theta_2) \Lambda \frac{w_2}{w_1} X_B - u(\theta - \theta_3) \Lambda \mu X_B \quad (14)$$

$$\frac{d\varepsilon_C}{d\xi} = u(\theta - \theta_2) \Lambda \frac{w_2}{w_1} X_B \quad (15)$$

$$\frac{d\varepsilon_D}{d\xi} = u(\theta - \theta_3) \Lambda \mu X_C \quad (16)$$

Siendo  $u(\eta)$  la función "salto-unidad" definida en la forma siguiente:

$$u(\eta) = 0 \quad \eta < 0 \\ = 1 \quad \eta \geq 0$$

c) Ecuación de conservación de la Energía:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \theta - \theta_f + \sum q_i (\varepsilon_i - \varepsilon_{if}) \quad (17)$$

Las condiciones de contorno son las siguientes:

$$\begin{aligned} \xi = -\infty \quad & X_A = 1 \\ & X_B = 0 \\ & X_C = 0 \\ & X_D = 0 \\ & \theta = \theta_0 \\ \xi = +\infty \quad & X_A = 0 \\ & X_B = 0 \\ & \frac{dX_C}{d\xi} = 0 \\ & \frac{dX_D}{d\xi} = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

El sistema de ecuaciones [12]-[17] con las condiciones de contorno [18] es lineal y, por tanto, su integración, que no detallaremos, no ofrece dificultad. Únicamente conviene observar que las condiciones en el límite frío no pueden ser satisfechas sin la introducción de un artificio que permita situar el principio de la reacción a distancia finita del observador. El artificio utilizado en este caso consiste en postular la existencia de una temperatura por debajo de la cual no se descompone el reactante A.

Para la discusión de los resultados, se han considerado los dos casos particulares siguientes:

Caso A: Se supone que las reacciones principales y la difusión transversal o inhibición, empie-

zan a la misma temperatura. Es decir:

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_i > \theta_0$$

Caso B: Puede ser interesante el estudio de la solución en que sea:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta_3 = \theta_i \\ \theta_2 &= \theta_0 \end{aligned}$$

Puesto que, por una parte, parece lógico pensar que la difusión lateral puede manifestarse cuando las gases, aunque mezclados, no han alcanzado zonas de temperaturas suficientemente elevadas para comenzar a reaccionar y, por otra, en el caso de la presencia de un aditivo, la debilidad de sus enlaces químicos implica que la temperatura de activación de la reacción de inhibición sea muy pequeña.

Los resultados, en cada uno de los casos, han sido calculados haciendo dos hipótesis extremas: o bien que el calor de la reacción de

inhibición es comparable al de la de cierre normal de la cadena ( $q_D = q_O$ ) o, por el contrario, que el calor de aquella reacción es nulo ( $q_D = q_B$ ). El primer caso reviste un interés limitado, al menos en lo que se refiere al problema de la dilución o inhibición, y ha sido incluido únicamente para poner de manifiesto la influencia, en los resultados obtenidos, de las entalpías de formación de las especies.

## 7. Discusión de los resultados

Las figuras 1 y 2 representan la variación del parámetro  $\Lambda = \frac{t}{2}$ , proporcional a la velocidad de propagación de la llama, en función de los parámetros adimensionales de difusión transversal  $\mu$  y  $\frac{\rho}{\Lambda}$ , respectivamente.

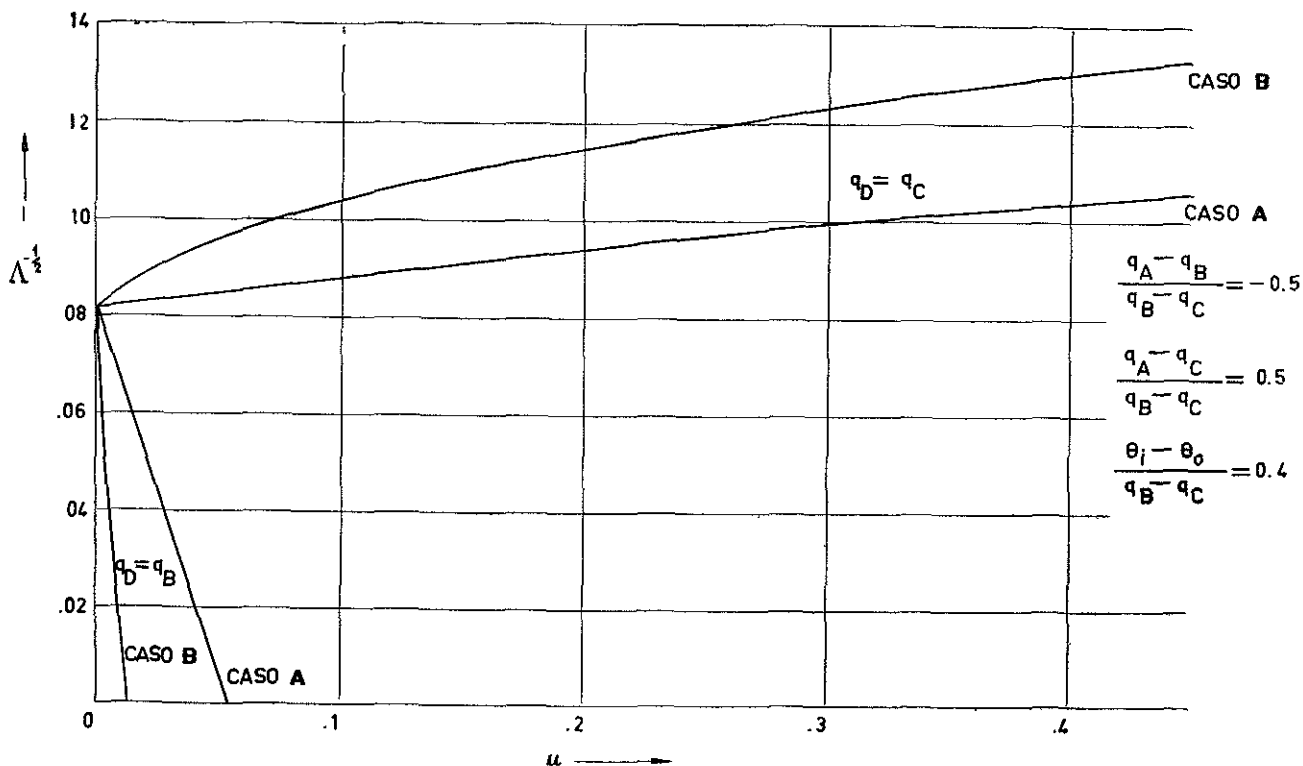
No debe extrañar que cuando  $q_D = q_O$ , la velocidad de propagación de la llama aumente con la

difusión lateral; ello se debe a que las especies diluyentes introducen en la mezcla un flujo muy elevado de entalpía.

Por el contrario, cuando  $q_D = q_B$ , estamos en un caso verdaderamente representativo de un proceso de dilución con la única salvedad de que los gases diluyentes penetran en cada punto con la misma temperatura que los de la mezcla.

Los problemas reales de inhibición están más próximos a este último caso que al primero. Los aditivos, cuando son verdaderamente eficaces, se caracterizan por el hecho de que disminuyen la velocidad de propagación de la llama sin influir apreciablemente sobre la temperatura de los gases quemados. Comparando las figuras 1 y 3 es posible comprobar que una disminución del 30 por 100 en la velocidad de propagación de la llama, lleva consigo una disminución de únicamente el 8 por 100

Figura 1.



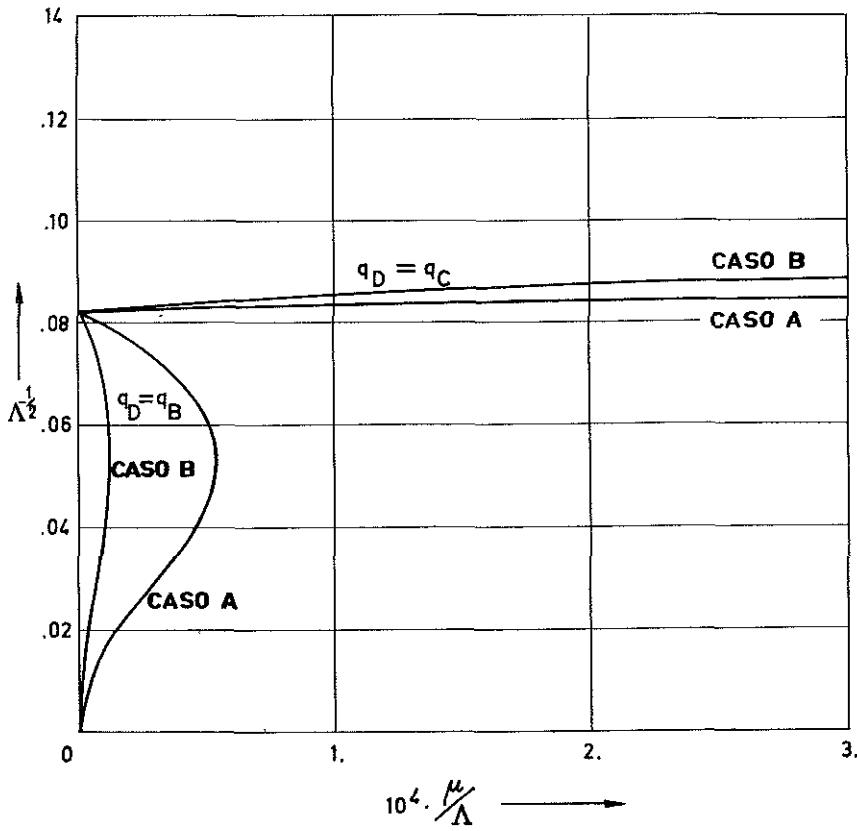


Figura 2.

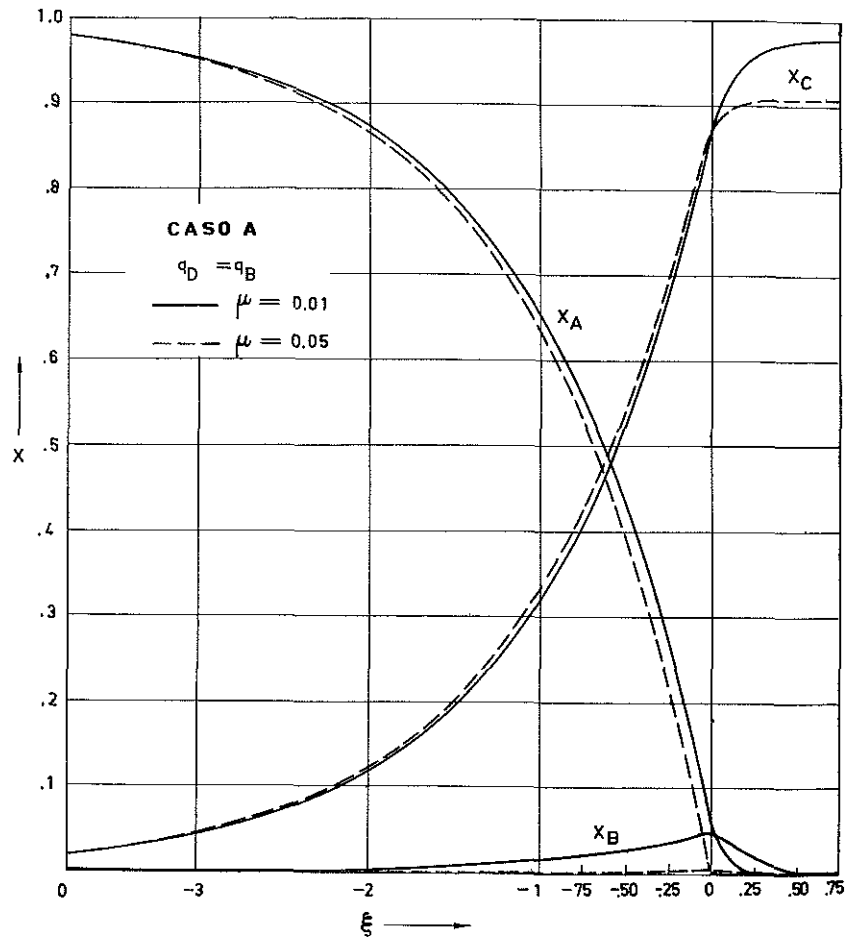


Figura 4.

Figura 3.

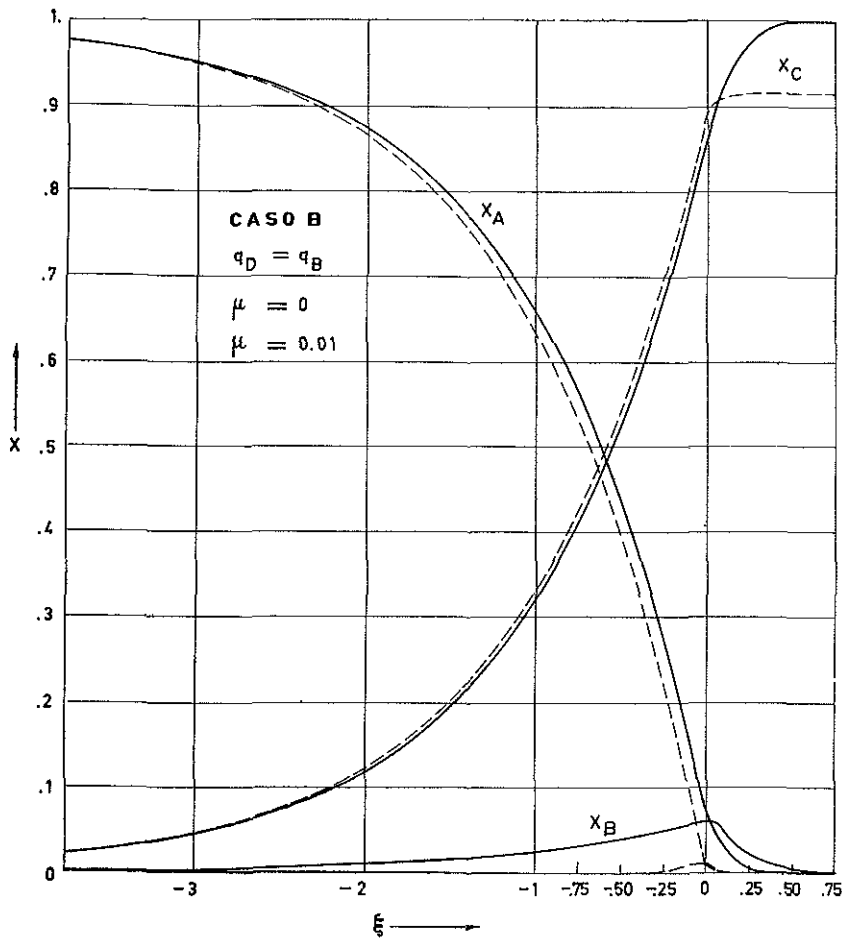
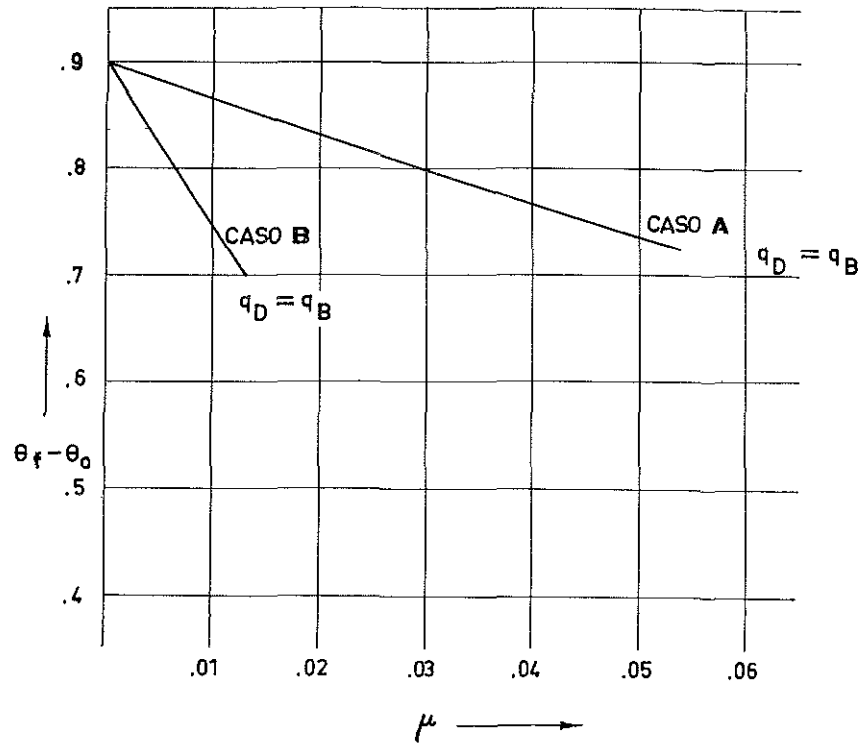


Figura 5.

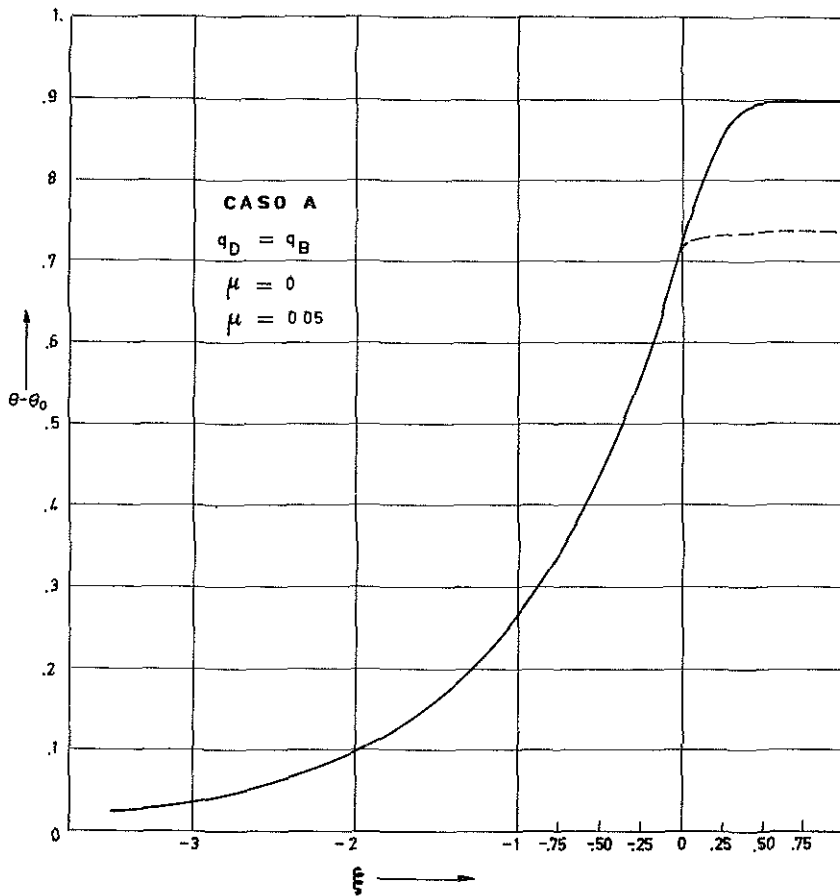


Figura 6.

en la temperatura adimensional final.

Las figuras 4 y 5 presentan la distribución de concentraciones de las especies A, B y C en diferentes casos. La modificación de las propiedades de la llama tiene lugar fundamentalmente debido a la variación de concentración del radical.

Finalmente, la figura 6 muestra la distribución de temperaturas en dos casos extremos.

No es necesario advertir que los resultados obtenidos tienen un valor puramente cualitativo, debido principalmente a la extrema sencillez del esquema cinético utilizado. En la práctica, las reacciones de inhibición son tan complicadas, que únicamente es posible tener una idea global de su mecanismo cinético.

Recientemente se ha prestado gran interés al estudio de las reacciones de recombinación debidas a la presencia de una pared, dado que dichas reacciones gobiernan, en cierto modo, la transmisión de calor a las paredes, problema que preocupa al especialista en Aerodinámica Hipersónica. Se tiene una idea bastante clara del mecanismo de recombinación heterogénea del oxígeno atómico [8]. Utilizando el esquema correspondiente, juntamente con el de alguna reacción homogénea conocida que contenga como especie intermedia el oxígeno atómico (por ejemplo, la reacción de descomposición del ozono), y las ideas adelantadas en este trabajo, será posible estudiar por procedimientos teóricos la influencia de la perturbación en la concentración

de radicales sobre las características de llamas de interés práctico.

\* \* \*

El presente trabajo, que ha sido parcialmente subvencionado por la U.S.A.F., mediante el Contrato AF-61 (052) 221, le fué sugerido al autor por el Prof. G. MILLÁN.

## REFERENCIAS

1. VON KÁRMÁN, Th.: Conferencias pronunciadas en la Sorbona, 1951-1952.
2. SPALDING, D. B.: "A Theory of inflammability limits and flame-quenching". *Proc. Roy. Soc., A*, 240, 1957, 83.
3. ZELDOVICH, H. B., y BARENBLATT, G. I.: "Theory of flame propagation". *Combustion and Flame*, Marzo, 1959, pág. 61.
4. HIRSCHFELDER, J. O., y McCONE, A.: "Theory of flames produced by unimolecular reaction. I. Accurate Numerical Solutions". *The Physics of Fluids*, Sept.-oct., 1959, pág. 551.
5. MILLÁN, G., y DA-RIVA, I.: "Algunas contribuciones a la teoría de las llamas laminares". II Congreso Internacional del I. C. A. S. Zürich, 1960. Publicado en *INGENIERÍA AERONÁUTICA Y ASTRONÁUTICA*, sept.-oct. 1960, página 15.
6. YANG, C. H.: "Burning velocity and the structure of flames near extinction limits". *Combustion and Flame*, Junio 1961, página 163.
7. LINNET, J. W., y MARSDEN, D. G. H.: "The kinetics of the recombination of oxygen atoms at a glass surface". *Proc. Roy. Soc., A*, 234, 1956, 489.
8. DEMETRIADES, S. T., y FARBER, M.: "Theoretical study of recombination kinetics of atomic oxygen". *ARS Journal*, Julio 1959, pág. 528.