



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Contribución al estudio de la ignición térmica en sistemas gaseosos dinámicos

Fidel Cunill García



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

FACULTAD DE QUIMICA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA

IGNICION TERMICA

EN

SISTEMAS GASEOSOS DINAMICOS

Memoria que para optar al  
grado de Doctor en Ciencias  
Facultad de Química presenta



FIDEL CUNILL GARCIA

Barcelona, Octubre 1975

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. José Costa López, a quien agradezco la orientación y ayuda que, en todo momento me ha dispensado.

Igualmente expreso mi agradecimiento al Dr. D. Francisco Ruiz Beviá y a D. Ramón Torra Palacios por los numerosos consejos y ayuda prestada durante la realización de este trabajo.

Asimismo expreso mi reconocimiento a todos mis compañeros, cuyas indicaciones y sugerencias han sido de gran ayuda en el desarrollo de mi labor.

Finalmente es mi deseo agradecer a mis padres la educación que he recibido de su parte y la gran ayuda que siempre he encontrado en mi esposa.

## I N D I C E

1. RESUMEN .....	1.
2. INTRODUCCION .....	3.
2.1. <u>Características generales de las reacciones de combustión</u> .....	3.
2.2. <u>Ginética de las reacciones de combustión</u> .....	8.
2.2.1. Reacciones en cadena .....	8.
2.2.2. Reacciones en cadena ramificada .....	8.
2.2.3. Ignición en cadena .....	12.
2.2.4. Diagrama de ignición .....	14.
2.2.5. Mecanismo de la oxidación de hidrocarburos. Esquemas modelo .....	18.
2.2.6. Influencia de aditivos .....	23.
2.3. <u>Teoría térmica de la ignición</u> .....	26.
2.3.1. Modelo matemático de la combustión .....	26.
2.3.2. Teoría estacionaria .....	28.
2.3.3. Teoría no estacionaria .....	35.
2.3.4. Ignición térmica para reacciones autocatalíticas .....	38.
2.3.5. Condiciones de transferencia de calor .....	42.
2.3.6. Influencia de la consumición de reactantes .....	44.
2.3.7. Ignición en sistemas de dos combustibles .....	46.
2.3.8. Comparación de la teoría con los resultados experimentales .....	48.
2.4. <u>Determinación experimental de las condiciones de ignición</u> .....	51.



2.4.1.	Temperatura de ignición rápida. Límites de concentración .....	51.
2.4.2.	Interés práctico de las condiciones de ignición ..	52.
2.4.3.	Métodos experimentales .....	53.
2.4.4.	Método utilizado en el presente trabajo .....	55.
2.5.	<u>Objetivos del presente trabajo</u> .....	57.
3.	ANALISIS MATEMATICO DE LA AUTOIGNICION EN SISTEMAS DINAMICOS..	60.
3.1.	<u>Ecuaciones básicas. Condiciones límites</u> .....	61.
3.2.	<u>Resolución numérica</u> .....	66.
4.	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL .....	75.
4.1.	<u>Reactor y lechos</u> .....	75.
4.2.	<u>Calefacción</u> .....	79.
4.3.	<u>Control y registro</u> .....	79.
4.4.	<u>Medida y regulación de caudales</u> .....	80.
4.5.	<u>Detector y contados de explosiones</u> .....	80.
5.	EXPERIMENTACION .....	82.
5.1.	<u>Planificación</u> .....	82.
5.2.	<u>Métodos experimentales</u> .....	85.
5.2.1.	Experimentos de fluidización .....	85.
5.2.2.	Experimentos funcionamiento .....	85.
5.2.3.	Experimentos para determinar la relación lapso de ignición-temperatura .....	85.
6.	RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS .....	87.
6.1.	<u>Resultados obtenidos por ordenador</u> .....	87.
6.1.1.	Comparación de los resultados numéricos obtenidos con los calculados por otros autores .....	88.
6.1.2.	Comprobación de los programas por comparación con los resultados analíticos que se obtienen en los casos límites .....	90.
6.1.3.	Influencia de la temperatura de pared en el parámetro crítico en un sistema dinámico .....	96.
6.1.4.	Influencia de la consumición de reactantes .....	97.
6.2.	<u>Resultados obtenidos en la instalación experimental</u> ....	108.

6.2.1. Resultados de los experimentos de funcionamiento .	108.
6.2.2. Resultados y discusión de los experimentos lapso ignición-tempratura.....	114.
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	136.
7.1. <u>Conclusiones</u> .....	136.
7.2. <u>Recomendaciones</u> .....	137.
8. APENDICE .....	139.
8.1. <u>Calibrados</u> .....	139.
8.1.1. Microrrotámetro .....	139.
8.1.2. Diafragmas .....	140.
8.2. <u>Fluidización</u> .....	146.
8.2.1. Determinación de la velocidad mínima de fluidiza- ción en el lecho interno .....	146.
8.2.2. Influencia de la altura de lecho fijo sobre la ve locidad mínima de fluidización .....	153.
8.2.3. Determinación de la velocidad mínima de fluidiza- ción en el lecho externo .....	154.
8.2.4. Transferencia de calor entre lechos fluidizados .	156.
8.2.5. Comparación con la teoría .....	157.
8.3. <u>Listado y organigrama</u> .....	160.
8.4. <u>Resultados de ordenador</u> .....	167.
8.5. <u>Temperaturas de ignición</u> .....	172.
8.6. <u>Propiedades y datos de las mezclas combustibles</u> .....	174.
8.7. <u>Análisis de las mezclas n-heptano--iso-octano</u> .....	177.
8.8. <u>Cálculo completo de un experimento lapso ignición-tempe-             ratura</u> .....	181.
9. NOMENCLATURA .....	185.
10. BIBLIOGRAFIA .....	189.

## 1. RESUMEN.

La investigación objeto del presente trabajo ha perseguido, como fin primordial, adaptar un método continuo, ya existente en este Departamento, para la determinación de condiciones de ignición de combustibles líquidos. Asimismo ampliar y desarrollar un modelo matemático que describa teóricamente el fenómeno de la combustión tal y como se produce en el método experimental utilizado.

La aplicación de las ecuaciones de conservación de la energía y materia, junto con la de conservación de cantidad de movimiento y con la ecuación cinética correspondiente conduce, en el caso de un reactor tubular con distribución radial de temperaturas y concentraciones, en régimen laminar y condiciones estacionarias, al modelo matemático del sistema, constituido finalmente por dos ecuaciones diferenciales en derivadas parciales.

El sistema de ecuaciones, con sus adecuadas condiciones de contorno, no tiene solución analítica, obteniéndola numéricamente solamente cuando los parámetros del sistema toman ciertos valores. Se han determinado, mediante empleo de un ordenador, los valores críticos del sistema correspondientes al modelo planteado. Del mismo modo se ha realizado el estudio de la influencia de las condiciones internas del sistema, como es la consumición de los reactantes, y de condiciones externas al mismo, como son las condiciones de la pared que lo confina. En general las soluciones se han obtenido considerando la temperatura de pared como constante e igual a la inicial de la mezcla gaseosa, si bien se ha deducido

la influencia de la variación de dicha temperatura sobre los valores de los parámetros críticos.

La comprobación experimental del modelo es simplemente orientativa ya que se carece de los datos cinéticos, lo suficientemente precisos, requeridos por el modelo planteado.

La idea inicial, base del método experimental utilizado, fué dada por Costa Novella y col. [1] y posteriormente utilizada por Storch de Gracia [2]. Una mejora del conocimiento y control de la temperatura en la pared fue realizada por Torra [3], quien construyó el reactor utilizado, en el que existen dos lechos fluidizados coaxiales. El interno, tiene como misión mezclar, calentar, controlar térmicamente la mezcla gaseosa y actuar de cierre aguas arriba al producirse las explosiones de la misma. El extremo controla la temperatura de pared. La innovación primordial del presente trabajo ha consistido en adoptar el método al estudio de combustibles líquidos, alimentados directamente al reactor en dicho estado, mientras que en los anteriores trabajos los combustibles utilizados eran gases (metano, etano, propano y butano).

Se ha ceñido el estudio a los hidrocarburos n-heptano e isooctano, ya que se toman como referencia de los combustibles utilizados en los motores de combustión interna, y de sus mezclas, con el fin de establecer la influencia de la concentración de uno de ellos. La investigación experimental se ha llevado a cabo determinando los lapsos de ignición a distintas temperaturas. Para el n-heptano los ensayos se han efectuado a 2, 3, 4, 5, 6 y 7 veces la velocidad mínima requerida para la fluidización del lecho interno, y para el isooctano y mezclas a unas 4 veces dicha velocidad mínima.

## 2. INTRODUCCION

### 2.1 Características generales de las reacciones combustión

Entre las reacciones químicas, que se llevan a cabo en la naturaleza y particularmente en la industria, son de gran importancia e interés aquellas que van acompañadas con una manifiesta exotérmicidad, - siendo las oxidaciones las de mayor trascendencia, y sobre todo aquellas en que es el oxígeno el agente oxidante. Tales reacciones se conocen como "reacciones de combustión", y a veces, como "oxidaciones rápidas".

Por otra parte, existe un gran número de reacciones, en las que no interviene el oxígeno, que si bien son diferentes químicamente, tienen, sin embargo, todas las características de los procesos de combustión. Así se puede mencionar la descomposición explosiva de ciertos compuestos endotérmicos (azometano, etilazida, etc.), la llama que aparece cuando arde una mezcla de hidrógeno y cloro, o en la descomposición del acetileno. Se llega, pues, a la conclusión de que los aspectos característicos de las reacciones de combustión no radican en la naturaleza química de los reactantes, sino en las circunstancias físico-químicas del proceso. Contrariamente existen oxidaciones que no pueden considerarse englobadas en el concepto de combustión, tales como -



son las oxidaciones lentas bioquímicas.

Una definición más apropiada y basada en la característica de estos procesos es la de Frank-Kamenestskii [4] : "la combustión es una reacción química en condiciones de autoaceleración progresiva, debida a la acumulación, en el sistema, de calor o de productos - intermedios que actúan como catalizadores del mismo".

Entre las características de los procesos de combustión destaca la basada en el hecho de que realizando pequeños cambios en las condiciones externas del sistema es posible la transición desde un estado estacionario, en el cual la velocidad de reacción es lenta, hasta un estado cuya velocidad aumenta rápidamente, existiendo unas condiciones críticas que regulan dicho tránsito. Otra interesante característica es la capacidad de propagarse progresiva y especialmente por toda la masa combustible. Estos procesos, caracterizados por las propiedades citadas, se les conoce como "combustión rápida" o "explosión", y a veces simplemente por el de "combustión", para distinguirlos de los procesos estacionarios conocidos por "combustiones lentas".

Al fenómeno que da lugar al establecimiento de la combustión rápida o explosión se le designa con el nombre de "ignición" o a veces con el de "inflamación", siendo la diferencia entre ambos términos - más bien arbitraria, apareciendo de este modo intercambios en la bibliografía. Dentro de las distintas formas de producirse la ignición, es decir, de alcanzarse el fenómeno crítico, la más sencilla - es la producida en una mezcla combustible contenida en un recipiente que está a la misma temperatura inicial de la mezcla. Esta forma de ignición se conoce como "ignición espontánea" o "autoignición". También puede alcanzarse sometiendo a la mezcla explosiva a una compresión rápida, de modo que resulte adiabática, denominándose entonces "ignición adiabática" o por medio de una chispa eléctrica, una superficie caliente, etc., teniendo en estos últimos casos la denominada -

"ignición forzada".

Como puede observarse de la definición dada de combustión así como de las características de la misma, existen dos maneras distintas de producirse las condiciones de autoaceleración progresiva. Una debida a la acumulación de calor en el sistema, se tiene entonces la "combustión (explosión) térmica" y a su imposición en el sistema se le denomina "ignición térmica", y solo es posible en reacciones exotérmicas. La segunda es producida por la acumulación de productos intermedios. En este caso la combustión (explosión) se la conoce como "autocatalítica" o "en cadena", por lo que al fenómeno que da lugar a su establecimiento "ignición en cadena", produciéndose solamente en las reacciones autocatalíticas, siendo entre éstas las reacciones en cadena ramificadas las más importantes. Aunque ambas formas de ignición "térmica" y "en cadena", pueden producirse independientemente, raramente lo hacen y así en la práctica la combustión térmica, la más importante industrialmente, va acompañada casi siempre, de la combustión en cadena. Esta última solo se produce de una manera aislada, y desde luego, isotérmicamente, si se lleva a cabo en mezclas altamente diluidas y a bajas presiones de modo que el calor que se genere sea rápidamente eliminado del sistema.

Además de las características esenciales de la combustión y particularmente para la térmica, es posible aún añadir alguna más. Dado que la velocidad de reacción depende exponencialmente de la temperatura, mientras lo hace de una manera potencial respecto a la concentración, el proceso de autoaceleración solamente será la característica principal de la combustión (térmica) si la velocidad de reacción, a la temperatura inicial de la mezcla, es pequeña. Se cumplirá lo anterior en el caso de que la energía de activación y el calor de reacción sean elevados. Estas condiciones son imprescindibles para poder considerar a un proceso como de combustión térmica.

El fenómeno de la ignición viene caracterizado por la aparición -

de la llama, zona incandescente de alta temperatura. Ahora bien su aparición y propagación no se producen para cualquier composición de la mezcla, sino que existen unas composiciones límites, - que fijan un intervalo de las mismas, fuera del cual es imposible la propagación y aparición de la llama y por tanto de la ignición del sistema. Aparece pues un fenómeno crítico, es de los límites de concentración.

La propagación de la llama en el sistema se afecta por dos caminos, completamente diferentes, si bien es posible encontrarla en una fase de tránsito entre ambos. La magnitud que permite diferenciarlos es la velocidad de dicha propagación. Si es del orden de varios millares de metros por segundo, la explosión (combustión) se denomina "detonación"; si es de unas decenas o centenas de centímetros por segundo la explosión es entonces una "deflagración".

Entre la deflagración y la detonación se observa una diferencia más fundamental que la de las velocidades. La detonación va acompañada de una onda de choque, caracterizada por una velocidad determinada, que depende de las propiedades termodinámicas del sistema, y mantenida energéticamente por la reacción química. En cambio la deflagración no presenta tales características.

En las combustiones se observa una zona que separa la región del gas fresco de la del gas consumido, por la reacción, que se denomina "frente de llama" o bien "onda de combustión". El espesor de la misma es variable, y en general disminuye al aumentar la velocidad de combustión. De este modo, y según esta última terminología, Una detonación es el fenómeno de propagación de la explosión cuando una onda de choque precede a la onda de combustión que la mantiene. Es en esta zona donde en un periodo de tiempo pequeño se verifican todos los procesos químicos a una temperatura que a veces alcanza varios miles de grados.



Así una mezcla explosiva es susceptible de deflagrar o detonar, serán las condiciones exteriores completamente independientes de la naturaleza del sistema, las que impondrán una u otra forma de explosión. Por ejemplo, es fácil producir una detonación en un tubo lo suficientemente largo, si se inicia la ignición de la mezcla por el extremo cerrado, mientras que difícilmente se producirá si se inicia por el extremo abierto.

La detonación comienza por una onda de choque o a partir de una deflagración. El tránsito de ésta a la detonación ha sido objeto de numerosos estudios, de los que se puede indicar el de Pawel y col., [5] siendo ampliamente descritos y recopilados por Van Tiggelen [6], en los que se muestra que dicho tránsito se produce a velocidades de varios centenares de metros por segundo y en tiempos reducidos, del orden de milisegundos, dentro de tubos de diámetros pequeños. Amplios trabajos sobre la teoría de las ondas de detonación han sido realizados por Hirschfelder [7] y un estudio reciente de recopilación de teorías y experiencias así como de los nuevos progresos en este campo ha sido realizado por Strehlow [8].

Para concluir con esta visión general de las características de las reacciones de combustión es interesante citar el trabajo de Anderson [9] por la revisión histórica, problemas actuales, aplicaciones, y sobre todo porque proporciona una relación bibliográfica sobre el tema prácticamente exhaustiva.

## 2.2 Cinética de las reacciones de combustión

El gran número de estudios realizados sobre reacciones de combustión muestran claramente que siguen una cinética compleja de reacciones en cadena.

Para poder interpretar, en mejores condiciones, la aplicación de la teórica de reacciones en cadena, a las de combustión, es conveniente revisar brevemente los conceptos básicos de la misma, ampliándolos en aquellos aspectos que tengan conexión con tema en estudio.

### 2.2.1 Reacciones en cadena.

La noción de reacción en cadena "ordinaria" se introdujo para explicar los altos rendimientos cuánticos, que se obtenían en la fotosíntesis del cloruro de hidrógeno a partir de una mezcla gaseosa de sus elementos. El mecanismo que explica tales hechos supone la consurrencia de varias etapas. Una primera de "iniciación" en la que la moléculas de cloro absorbe radiación electromagnética y se disocia en átomos libres. Una segunda etapa de "propagación", con dos reacciones sucesivas, en las que están implicados dos portadores de cadenas,  $\dot{\text{Cl}}$  y  $\dot{\text{H}}$ , y en las que se forman el producto de reacción,  $\text{HCl}$ . Por último una tercera de "terminación", en la que las valencias libres de los radicales desaparecen por recombinación.

Ahora bien, la interpretación de la cinética en un medio explosivo requiere además, la introducción de una nueva etapa en la cadena, la "ramificación", que se describirá a continuación.

### 2.2.2 Reacciones en cadena ramificadas.

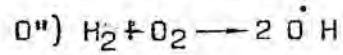
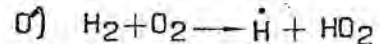
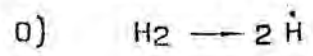
Las etapas de ramificación se caracterizan por la aparición de un número de elementos activos (valencias libres) superior al de los originales en la reacción elemental. Implican energías de activación más

elevadas que las correspondientes a las etapas de propagación. La ramificación puede clasificarse en ordinaria y degenerada, distinguiéndose dentro de estas diversas formas. Una ampliación de estos conceptos, que escapan del contexto de este apartado puede consultarse en Van Tiggelen [6] .

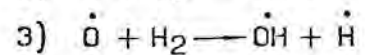
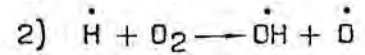
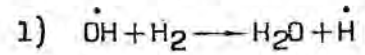
Un sistema explosivo característico que constituye un magnífico ejemplo aclaratorio de la ramificación ordinaria, es el de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Constituye un sistema extensamente estudiado, debido a que el número de especies implicadas es reducido, véase Semenov [10], Van Tiggelen [6] , Skinner [11] , Karim y col. [12] .

A continuación se incluye el esquema de reacciones de este sistema y de los mecanismos de reacción implicados:

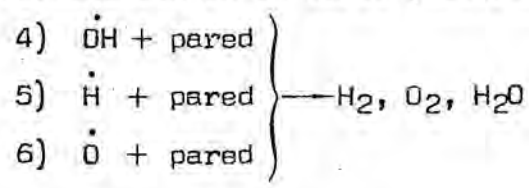
a) Iniciación de cadenas,



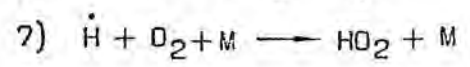
b) Propagación y ramificación,



c) Terminación en la pared (heterogénea),



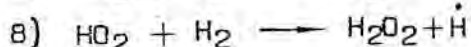
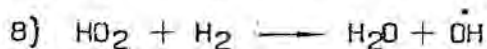
d) Terminación homogénea,



La reacción 7) constituye un choque triple con una especie cual-

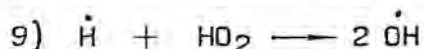
quiera M presente en el medio. Por otra lado, el radical  $\text{HO}_2$  puede difundirse hacia la pared y ser eliminado, o puede reaccionar con el hidrógeno dando posibilidad a una nueva propagación.

e) Propagación por el radical inactivo  $\text{HO}_2$



estas reacciones son de poca importancia, sobre todo la última.

La situación es diferente cuando el radical  $\text{HO}_2$  colisiona con radicales  $\dot{\text{H}}$ , puesto que en este caso se produce ramificación, y así se contribuye a aumentar la velocidad de reacción. Es lo que se conoce, también, como interacción positiva de cadenas



y cada grupo  $\dot{\text{O}}\text{H}$ , según 1) originará un radical  $\dot{\text{H}}$ . El efecto global es el de aparecer dos radicales  $\dot{\text{H}}$  por cada uno que haya colisionado con el  $\text{HO}_2$ .

El fenómeno de interacción de cadenas aparece cuando la ramificación y propagación tienen lugar mediante procesos (cuadráticos) que incluyen reacciones entre los mismos radicales libres o entre éstos y las especies activas o inactivas, procedentes de otras cadenas. La interacción es positiva, como en el ejemplo citado, o negativa en el caso de que represente un freno en el avance de la reacción.

La evolución del proceso global está condicionada por la competencia cinética entre los procesos implicados. A su vez dicha competencia estará configurada por las condiciones de operación (temperatura, presión, concentración, dimensiones del recinto, naturaleza de las paredes, etc.) y la naturaleza de las especies inicial

mente presentes (reactantes, inertes, inhibidores, aceleradores, etc.). Existe, por tanto, en estos procesos cinéticos de la combustión, tal cantidad de variables que su estudio es realmente difícil y complejo.

En el estudio de la oxidación de hidrocarburos aparecen ciertos fenómenos (llama fría/coeficiente de temperatura negativo, etc.) cuya interpretación requiere una etapa de ramificación, distinta de la presentada en el ejemplo anterior, conocida por ramificación degenerada. Esta forma de ramificación fue sugerida por Semenov [10]. Supone que la ramificación no se debe, como en la combustión del hidrógeno a reacciones de radicales con el combustible o con el oxígeno, sino a la formación de un producto intermedio relativamente estable, que tiene una vida media de segundos. Este compuesto intermedio se forma en una cadena no ramificada, pero una vez formado, puede dar, bien productos estables, o bien radicales capaces de iniciar de nuevo la cadena primaria, que conducirá a la formación de más producto intermedio:



Por ejemplo, en la combustión del metano, es el formaldehído el que hace de producto intermedio. Se produce en la reacción



Y puede actuar en una reacción sin producir ramificación, como en



o en una etapa con ramificación



De este modo, bajo la hipótesis de ramificación degenerada, se explica el hecho experimental de que algunas reacciones homogéneas transcurren con autoaceleración, del mismo modo que las reacciones habituales en cadena ramificada, pero en ellas la autoaceleración tiene lugar mil veces más despacio; véase Molera [13].

El producto intermedio puede tener una determinada vida media (del orden de segundos), retardando la ramificación, lo que explica el lento aumento del número de radicales, que dará lugar a la autoaceleración retardada, antes mencionada.

### 2.2.3 Ignición en cadena

Cuando se produce una reacción en cadena ramificada, puede suceder que la concentración de los centros activos permanezca estacionaria durante la reacción, o bien es posible que los procesos de ramificación y propagación produzcan tal cantidad de ellos, que no puedan ser eliminados en los procesos de terminación, provocando una acumulación de los mismos que inducirán una autoaceleración en la velocidad global, dando lugar al establecimiento de la ignición en cadena.

La ignición en cadena aislada se conoce también como ignición isotérmica, ya que transcurre sin apreciable variación de temperatura en el sistema. Sin embargo, las reacciones explosivas son por lo general exotérmicas y es imposible llevarlas a cabo en un sistema aislado en el que no pueda eliminarse el calor, que se produce en los primeros pasos de la cadena, a través de las paredes del recipiente; véase Van Tiggelen [6].

Un ejemplo característico de la ignición en cadena (isotérmica) no aislada es la combustión del hidrógeno a baja presión en la que la recombinación de los radicales se efectúa en la pared, con-



tribuyendo a mantener el sistema a temperatura constante.

El estudio cuantitativo de la ignición en cadena ramificada no degenerada, ha sido realizado por Semenov [10], quien despreciando la destrucción de centros activos en la pared y la consumición de reactantes, deduce la expresión

$$w = \frac{a \nu_0}{f - g} \left[ e^{(f - g) t} - 1 \right] \quad (2.1)$$

donde  $w$  es la velocidad de reacción,  $\nu_0$  la de iniciación de centros activos,  $a$  el coeficiente cinético de la reacción propagadora de cadena y,  $f$  y  $g$ , los ramificación y terminación respectivamente. Observando la ecuación anterior se deduce la existencia de condiciones críticas para la producción de la ignición térmica - (velocidades,  $w$ , muy elevadas).

Para  $f - g > 0$  la velocidad aumenta siempre con el tiempo, y tanto más cuanto mayor es  $f - g$ . En estas condiciones, es cuando se habla de ignición en cadena. Para  $f - g < 0$  la velocidad es pequeña y esta nunca se alcanza.

Hay que destacar que nunca se alcanzan velocidades infinitas, por una razón material evidente, según la cual el número de centros activos no puede sobrepasar el número de especies (moléculas, átomos) presentes en el sistema. En realidad la velocidad - aumentará llegándose a valores elevados, pasará por un máximo y luego descenderá hasta anularse.

También hay que tener en cuenta que la ecuación ( 2.1 ) ha sido deducida para un caso ideal, en el que la velocidad se propaga por medio de un solo centro activo. En los casos reales, los - procesos ordinarios implican, en general, como mínimo tres centros activos, por lo que para deducir los límites es necesario resolver

un sistema de ecuaciones diferenciales (una para cada centro activo).

Ben - Aïm [14], siguiendo la línea de Semenov, ha estudiado el límite de ignición en cadena, no solo suponiendo destrucción de centros activos, sino también régimen no isotérmico, llegando a la interesante conclusión de que "en cada punto del sistema explosivo la elevación de la temperatura es proporcional a la concenreación de centros activos".

Por otro lado, la combustión de hidrocarburos se realiza por reacciones en cadena ramificadas degeneradas, y en este caso no es suficiente la condición  $f - g = 0$ , para la ignición en cadena. Solo lo es en aquellos casos, cuando se verifica que las velocidades de ramificación y propagación son del mismo orden (oxidación del  $H_2$ ,  $CO$ , etc.). Para los hidrocarburos la igualdad  $f - g = 0$  corresponde a la transición de una reacción estacionaria lenta a una reacción con autoaceleración, relativamente lenta. La ignición en cadena se produce, generalmente, por reacciones en cadena ramificadas ordinaria y difícilmente cuando la ramificación es degenerada. La ignición para los hidrocarburos tendrá casi siempre, una naturaleza térmica.

#### 2.2.4 Diagrama de ignición

En la presentación de las características de los procesos de combustión se han comentado los distintos fenómenos implicados, refiriéndose a los que ocurren en fase gaseosa, ya que el estudio a realizar en el presente trabajo se realiza en dicho estado. A continuación se describirá un diagrama presión-temperatura, que proporciona la influencia de estas variables sobre el tipo de fenómeno que puede aparecer en la reacción de combustión. Con ello se conseguirá situar el presente trabajo dentro del marco de las variables citadas y así, poder preveer los acontecimientos experimentales y facilitar la interpretación de los mismos. En primer lugar se describirá el comportamiento general de las mezclas gaseosas explosivas, para posteriormente comentar los sis-



temas de heptano e isooctano con aire, que serán los combustibles objeto en esta investigación.

El dominio de inflamabilidad (ignición) en el diagrama presión temperatura, para los hidrocarburos, así como de numerosos compuestos orgánicos, mezclados con oxígeno (o aire) toma una forma peculiar esquematizada en la siguiente figura 2.1.

La forma de la curva límite de explosión varía de una manera muy sensible con la naturaleza del combustible y con la composición de la mezcla.

Son numerosos los trabajos (Norrish [15]) que diferencian a la vista del diagrama de la fig. 2.1, dos zonas distintas para la combustión de hidrocarburos, dependiendo de la temperatura. La zona de altas temperaturas, por encima de los 450°, y la de los fenómenos a baja temperatura, entre 260 y 450°. El mecanismo de las reacciones implicadas en cada zona son completamente diferentes.

En la zona de altas temperaturas y baja presión se observa una península (en la parte inferior derecha de la fig. 2.1) que se interpreta suponiendo la formación, en el proceso, de hidrógeno y óxido de carbono, puesto que este dominio de explosión es análogo al de las mezclas de estos compuestos con oxígeno. Es en esta zona donde se favorecen las reacciones en cadena aisladas, apareciendo una región de ignición en cadena. Si en la región de esta península trazamos una isoterma aparecen tres puntos de corte con la curva de explosividad correspondientes a tres presiones límites, que indican el tránsito de la reacción estacionaria a la ignición. La teoría de la ignición en cadena (Semenov [10] Van Tiggelen [6]) los interpreta de una forma cuantitativa para combustiones de compuestos sencillos.

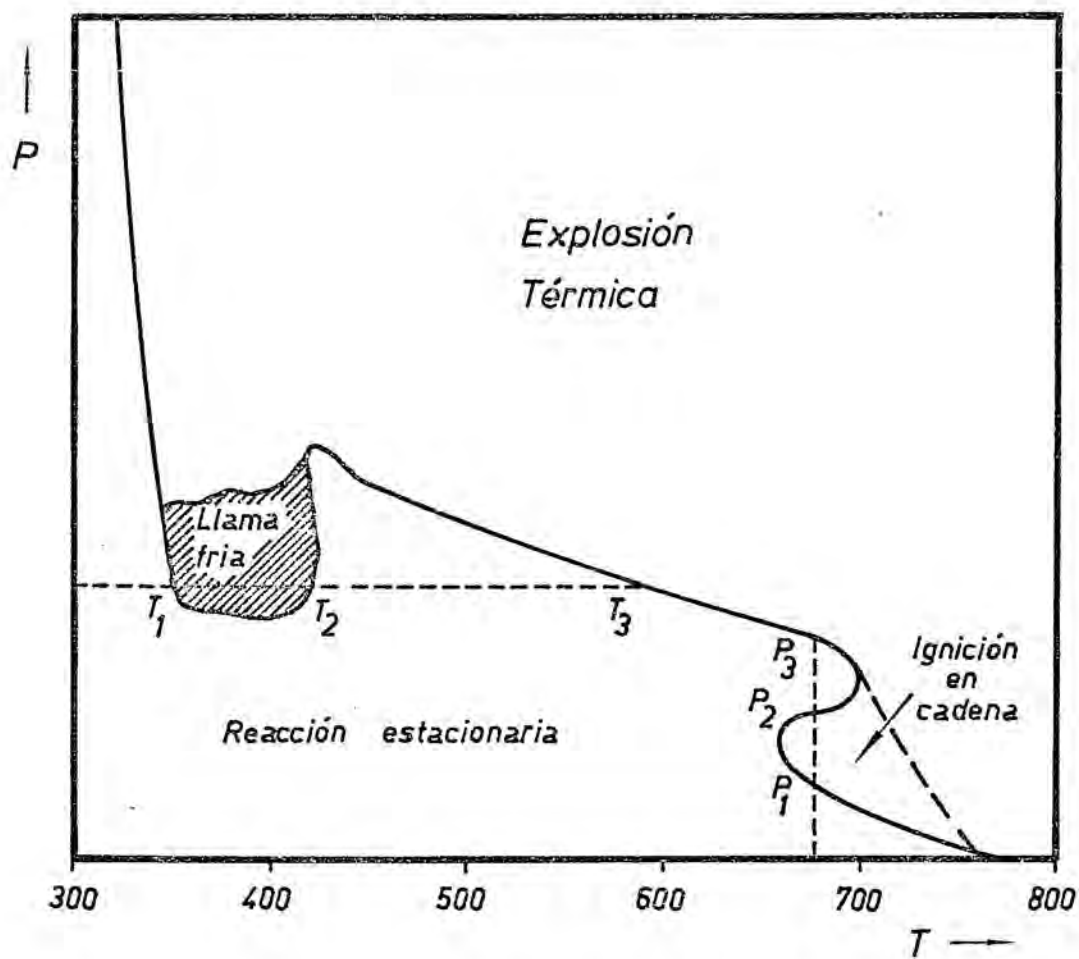


FIG. 2.1 Diagrama general de explosión para hidrocarburos

Los períodos de tiempo desde que se lleva la mezcla explosiva a unas determinadas condiciones hasta que aparece la ignición (en el supuesto de producirse), se conoce como "lapso de ignición" o "período de inducción". Dentro de la península en cuestión, los lapsos que se miden son relativamente largos, del orden de minutos y a veces horas, en comparación con las medidas por encima de la tercera presión límite,  $P_3$ , (trazo de línea continua), que son del orden de segundos, así como por encima de su prolongación (trazos discontinuos).

En la región de bajas temperaturas aparece otra península (zona inferior izquierda de la fig 2.1). Para una presión del orden de la atmosférica (o algo inferiores) se observan tres temperaturas límites,  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$ . No hay explosión a temperaturas inferiores a  $T_1$ , ni tampoco para las comprendidas entre  $T_2$  y  $T_3$ ; la explosión se producirá para temperaturas  $T > T_3$  o  $T_1 < T < T_2$ . En esta última región existen una serie de complejos fenómenos, siendo las llamas frías el principal de ellos, caracterizándose por una brusca aceleración, y vuelta posterior a la condición inicial, de la velocidad de reacción, acompañada de una emisión de luz, cuyo análisis revela la existencia de bandas de fluorescencias de aldehidos. El fenómeno puede repetirse varias veces y preceder, en algunos casos, a la ignición de la mezcla (ignición en dos etapas.) La llama fría va acompañada de un impulso de presión y de una elevación de la temperatura de 50 a 150°C por encima de la del reactor.

Los diagramas de ignición para el n-heptano e isoctano han sido confeccionados por McCormac y Towerd [16] y Bonner y Tipper [17]. Los primeros a altas presiones y los segundos a bajas. Publicaciones sobre los productos que aparecen en los combustibles de estos compuestos, y sobre todo para el heptano han sido realizadas por Garner y co [18], [19], y Cartlidge y Tipper [20], siendo más recientes los de Barmard y Harwood [21], [22]. De todos ellos, se deduce la facilidad

con que el n-heptano mezclado con aire produce llamas frías, mientras que el iso-octano lo hace mucho más difícilmente. En general el diagrama de ignición para el iso-octano es diferente al del heptano en el sentido de precisar mayores temperaturas y lapsos, en condiciones similares, para explotar. Estas conclusiones están completamente de acuerdo con los estudios de Gibbons [23], sobre el efecto de la estructura molecular en el comportamiento de la combustión, llegando a confirmar que los hidrocarburos de cadena lineal presentan temperaturas de ignición espontánea más bajas que las correspondientes a las parafinas ramificadas, olefinas y aromáticos.

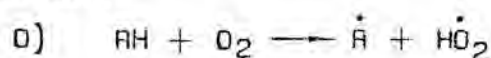
La importancia de los diagramas es elevada, dada la conexión existente entre la formación de los diversos fenómenos y el comportamiento de los combustibles, por ejemplo, en las máquinas de combustión interna. Así el n-heptano e iso-octano se toman como ejemplos del "mal" y "buen" combustible, ya que el primero es fácilmente susceptible de alcanzar la ignición, mientras el segundo tiene un valor antidetonante mayor.

#### 2.2.5 Mecanismo de la oxidación de hidrocarburos en fase gaseosa. Esquemas modelo

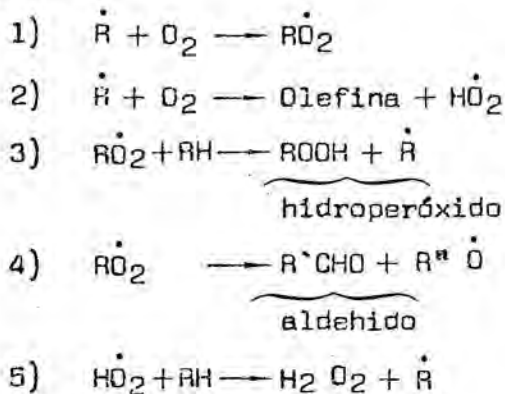
El mecanismo de oxidación de hidrocarburos se formuló en su mayor parte hacia 1.960. Se estableció tal como ya se ha indicado, que es un mecanismo en cadena implicando ramificación degenerada, produciéndose productos que contienen oxígeno (peróxidos, aldehidos, alcoholes, cetonas, óxidos, etc.) y productos de craqueo (hidrocarburos de bajo peso molecular, olefinas, etc.).

Los pasos básicos del mecanismo son:

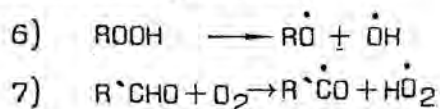
a) Iniciación,



## b) Propagación,



## c) Ramificación degenerada,



## d) Terminación,



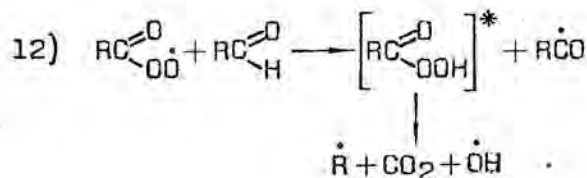
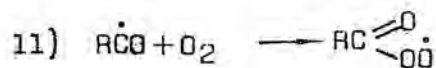
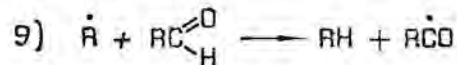
El esquema es satisfactorio para explicar muchos de los fenómenos observados en la oxidación de hidrocarburos, tanto en la fase líquida como en fase vapor, particularmente la formación de productos, su variación con la temperatura, el aspecto general de las curvas cinéticas y la naturaleza química de la ramificación degenerada.

El mecanismo de oxidación a bajas temperaturas, en fase líquida, es similar al de la fase vapor, radicando la única diferencia en conocer cual de las dos reacciones, 3), 4) predomina. Se ha comprobado, para algunos hidrocarburos, Norrish [15], que por encima de los 300°C la principal reacción propagadora de la cadena es la descomposición del radical peróxido, reacción 4), y que la ramificación se produce debido a la reacción 7).

En la combustión de n-heptano, Cullis y cd. [24] llegan a la conclusión de que, en el intervalo de temperaturas de 440 a 650°C y en recipientes pequeños, el mejor mecanismo es olefínico isotermo -

(reacción 2), del mecanismo general), en el que el peróxido de hidrógeno es el agente de ramificación degenerada.

Sin embargo los fenómenos de llama fría, coeficiente negativo de temperatura (la velocidad de reacción global decrece al aumentar la temperatura) no se pueden explicar con el anterior esquema. La región del diagrama de ignición en el que aparece el coeficiente negativo de temperatura es colindante con el de las llamas frías, pareciendo exponer que ambos fenómenos obedecen al mismo mecanismo. La aclaración del mismo no está aun completa y es actualmente tema de numerosas investigaciones. Parece ser que se trata de un mecanismo en cadena con ramificación, a la que se superponen procesos de interacción positiva entre cadenas, siendo peróxidos y aldehidos la naturaleza de los compuestos críticos. Los pasos que se sugieren son:

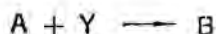


La ramificación es debida a la descomposición unimolecular de la molécula excitada de perácido, produciéndose un aumento de la velocidad global de reacción, que se detiene posteriormente, al agotarse el contenido de las especies críticas, que vuelven de nuevo a formarse y acumularse, repitiéndose el ciclo varias veces (periodicidad de las llamas frías).



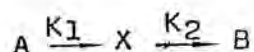
Además de la anterior interpretación de la periodicidad de las llamas frías existen dos teorías generales para desarrollar, tanto el fenómeno como su periodicidad:

La primera de ellas es la basada en la teoría de oscilación cinética propuesta por Frank-Kamenetskii [4], que sigue el siguiente esquema modelo



A, representa el combustible, B, el producto final, y X e Y compuestos intermedios (peróxidos y aldehídos). El esquema conduce a un sistema de ecuaciones para la velocidad de transformación de A que presenta oscilaciones en la misma. Esta teoría no es del todo aceptada por el carácter isoterma de la misma, ya que la temperatura presenta una clara influencia en el fenómeno.

La segunda es la teoría termocinética de Salnikoff que considera la oscilación, entre la temperatura del medio reactivo y la concentración de un intermediario crítico, con el simple esquema reaccional,



con la condición de que  $E_2 > E_1$ . Se explica la periodicidad de la siguiente manera: cuando la llama eleva la temperatura del medio reactivo, la descomposición del producto crítico se favorece más rápidamente que su formación, y como resultado se elimina el producto intermedio, iniciándose la retracción de la llama y el consiguiente enfriamiento, siendo posible una renovación. Esta teoría es más consistente con los experimentos que la de Frank-

Kamenestskii, si bien no permite determinaciones cuantitativas, ni la explicación del coeficiente negativo de temperatura.

Utilizando la teoría de Salnikoff, Yang y Gray [25] han establecido un modelo matemático que predice, con buena concordancia con lo experimental, imponiendo las constantes de velocidad, los límites de explosión, las oscilaciones y el coeficiente negativo de temperatura. Analogamente Perche y col. [26] han propuesto varias modificaciones a la teoría anterior. La escuela francesa de Lucquin ha realizado numerosas investigaciones sobre la llama fría y los fenómenos adyacentes [27] , [28] .

El esquema presentado por las reacciones 9), 10), 11) y 12), permite también, una aproximación cualitativa a la explicación del coeficiente negativo de temperatura. El radical  $\text{RCO}$  puede actuar según 10) ó 11). La primera es unimolecular y requiere una energía de activación del orden de  $18 \text{ kcal mol}^{-1}$ , induciendo a una simple propagación de la cadena; en cambio, la segunda reacción es bimolecular, se produce con muy poca energía ( $\approx 0$ ), y origina ramificación. A elevadas temperaturas la descomposición según 10) es predominante, no produciéndose la ramificación. Como consecuencia la velocidad decrecerá con la temperatura. Al ir descendiendo la temperatura, la ramificación se hace predominante y la velocidad aumentará con el descenso de temperatura. De esta sencilla forma, se explica la inversión del coeficiente de temperatura para los hidrocarburos, que se produce, como se ha indicado, entre  $350$  y  $450^\circ\text{C}$ .

A pesar de los numerosos estudios sobre los mecanismos presentados, la estricta elucidación cuantitativa de los mismos aún no se ha conseguido, debido sobre todo, a la multiplicidad y complejidad de los procesos elementales implicados, a la insuficiencia de los métodos analíticos disponibles para la detección y determinación cuantitativa de radicales libres y otros productos intermedios, y de la gran influencia del medio externo (estado, forma y naturaleza de la pared, impure-



zas, etc.).

Una conclusión importante para el presente trabajo, que se realizará a la presión atmosférica, es que la isóbara correspondiente a 1 atm. cae por encima de la región en que se presentan los fenómenos anteriormente comentados (llama fría, etc.). Por ello cabe esperar que el trabajo se realice, para el isoctano, con un paso directo de la reacción estacionaria a la ignición térmica, si bien es posible para el n-heptano alguna irregularidad, por la cercanía de dichos fenómenos a la isobara de 1 atm, y más aún si tenemos en cuenta la influencia, sobre la forma de la curva límite, que tiene la variación de la concentración.

#### 2.2.6 Influencia de aditivos

La acción promotorora o inhibidora que ejercen ciertas sustancias sobre los lapsos de ignición, así como sobre los límites a que tienen lugar los fenómenos vistos en apartados anteriores, presenta interés tanto desde el punto de vista teórico, en el estudio de los mecanismos de reacción, como práctico (antidetonaantes para motores de combustión interna, etc.).

Los efectos que ejerzan dichas sustancias serán los que deriven de su acción sobre los distintos procesos que tienen lugar en los tipos de combustible hasta aquí considerados. Los aditivos que inician o contribuyen a iniciar cadenas acelerarán el proceso global de reacción, mientras los que terminan o contribuyen a terminarlas lo frenarán. Los aditivos, en cuestión, son frecuentemente compuestos lábiles, generadores radicales o de sustancias fácilmente oxidables. Como ejemplos típicos de aditivos se pueden citar las siguientes sustancias: iodo, aldehídos, peróxidos, óxidos de nitrógeno, compuestos organometálicos e incluso las mismas partículas metálicas y sus óxidos. En otros casos se trata de sustancias inertes en sí, respecto a la reacción de combustión pero que ejercerán una influencia inhibidora por ser diluyentes, al actuar como tercer cuerpo en las colisiones triples, o por sus propie-

dades térmicas. También cabe referirse aquí a los efectos de la pared del recinto, considerándola de este modo como sustancia ajena a la mezcla de combustible y comburente.

En la tabla 2.1 se presenta un resumen cualitativo de los resultados obtenidos por diversos autores. En ella se indica la acción de diversos aditivos sobre las curvas límites de las regiones de llamas frías y de ignición. En el caso particular del n-heptano Tipper y Titchard [29] han estudiado la influencia de determinados aditivos.

Según el efecto que produce, el aditivo se clasifica en: activador (peróxidos y aldehidos), inhibidor (compuestos organometálicos, como el  $Pb(C_2H_5)_4$ ,  $Ni(CO)_4$ , etc., los metales y sus óxidos), de doble acción, si actúan a la vez como activador e inhibidor según las condiciones de presión y temperatura (iodo, óxidos de nitrógeno, aldehidos), ó sustancias inertes (vapor de agua  $N_2$ ,  $CO_2$ , etc.).

Mención aparte merece la influencia de la pared, pues resulta ~~imposible~~ eludir su presencia para confinar el sistema reaccionante. No solo tiene influencia la naturaleza de la pared, sino también - otras peculiaridades de las partículas que integran la pared (inmovilidad, anclaje y continuidad).

El material más frecuentemente utilizado, para construir recintos destinados al estudio de la combustión, es el cuarzo, dada su gran inactividad química, y será el utilizado en la presente investigación.

Queda aún por mencionar la influencia de la relación superficie/volumen del reactor sobre los procesos de combustión. Es de esperar que la velocidad de reacción, en líneas generales, así como la transferencia de calor sean proporcionales al área de pared.

INFLUENCIA DE ALGUNOS ADITIVOS SOBRE LA IGNICION Y LAS LLAMAS FRIAS

ADITIVO	TEMPERATURAS BAJAS				TEMPERATURAS ALTAS	
	Llamas frías		Ignición		Ignición	
	amplitud de la zona	lapsos	amplitud de la zona	lapsos	amplitud de la zona	lapsos
metanal	disminuye	aumentan (temperaturas inferiores) y luego disminuyen	-	-	-	disminuye
etanal y aldeh. superiores	aumenta	el de la llama fría muy disminuido	aumenta	disminuye	no varía	-
óxidos de nitrógeno	reducida (aumentando concentración hasta desaparecer)	muy aumentados (aumentando concentración)	aumentada (aum. conc.) y reducida después	aumenta (aum. conc) y luego disminuye rápidamente.	ampliación de las zonas de ignición en cadena e ignición térmica.	disminuye
yodo	-	-	-	aumenta	-	disminuye
compuestos organometálicos	-	varían poco	disminuye	aumenta mucho	no varía	aumenta
metales y sus óxidos	-	aumentan mucho	disminuye	disminuye	disminuye algo	aumenta

Tabla 2.1

Salooja [30] llega a la conclusión de que un aumento de dicha razón disminuye la tendencia a la ignición.

### 2.3. Teoría térmica de la ignición

La iniciación de la ignición por vía estrictamente térmica se explica del siguiente modo. Para determinadas condiciones de temperatura y presión, la velocidad de reacción alcanza un valor, para el cual es imposible que el calor generado por la reacción se iguale con el calor eliminado al medio circundante. Se produce un autocalentamiento progresivo que desencadenará la ignición del sistema.

Aunque el aspecto cualitativo, propuesto inicialmente por Vant-Hoff, no deja de ser interesante, es la formulación cuantitativa del fenómeno la que conduce a numerosas consideraciones, que se pueden verificar mediante experimentación.

El estudio cuantitativo se realiza partiendo de las ecuaciones generales de conservación de la energía, de la materia y de la cantidad de movimiento, así como de ecuaciones cinéticas para la expresión de la velocidad de reacción. La más relevante es la primera por las características térmicas del fenómeno a estudiar, siendo muchas veces el mecanismo controlante del proceso global.

#### 2.3.1 Modelo matemático

El conjunto de las ecuaciones que describan el proceso de la combustión deben de conservar, mejor dicho representar, los caracteres de dicha reacción. Así la velocidad de reacción, que varía exponencialmente con la temperatura, deberá introducir en el sistema una no linealidad, fuera de los cuales las condiciones críticas desaparecen. Por tanto, es inaceptable en el modelo una linealización de las ecuaciones.

La ecuación general de conservación de la energía, a presión constante, es, (suponiendo una distribución continua del manantial de energía, reacción química.)

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T - c_p \rho \dot{V} T) + QR \quad (2.2)$$

ecuación considerada como controlante en los procesos de combustión.

La velocidad de la reacción,  $Q$ , expresada en forma general - para un conjunto de  $s$  reactantes viene dada por

$$Q = k \prod_{j=1}^s c_j^{\beta_j} - k' \prod_{j=1}^s c_j^{\gamma_j}$$

Si se considera la reacción irreversible, y si todos los coeficientes  $\beta_j$ , son nulos excepto para el componente  $j$ -avo y  $\beta_j = n$ , orden global de reacción, la expresión se reduce a,

$$Q = k c_j^n e^{-E/RT} \quad (2.3)$$

(  $k = k_0 e^{-E/RT}$ , según Arrhenius)

Junto con la ecuación (2.2) es necesario resolver simultáneamente un sistema de ecuaciones de difusión (ecuaciones de continuidad) para cada componente. La solución exacta necesitaría a su vez la solución de un sistema de ecuaciones de difusión multicomponente no isoterma. Sin embargo, con la suposición de que todos los coeficientes de difusión son iguales entre sí, (e iguales a la difusión térmica de la mezcla), la ecuación de difusión para cada componente puede escribirse como

$$\frac{d c_j}{d t} + (v \cdot \nabla c_j) = D_j \nabla^2 c_j - R_j \quad (2.4)$$

Finalmente la velocidad,  $v$ , que aparece en las ecuaciones (2.2) y (2.4) se obtiene a partir de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento.



La resolución completa del modelo, sin hacer nuevas hipótesis simplificativas, es extremadamente compleja, requiriéndose el empleo de ordenadores. No obstante, se utilizan bastante métodos aproximados de resolución, y no solo porque simplifican los cálculos, sino también porque en su utilización se introducen una serie de conceptos muy interesantes. Dos de los métodos simplificados utilizados: el estacionario y el no estacionario.

### 2.3.2 Teoría estacionaria

El punto de partida de cualquier investigación en este campo es la teoría térmica de la ignición. A continuación se presenta una breve exposición de la misma para luego pasar a la teoría estacionaria propuesta por Frank-Kamenetskii.

Siguiendo las ideas cualitativas de Van't-Hoff, Semenov, en 1.928, fue el primero en deducir relaciones cuantitativas sobre la ignición térmica. Supuso, que la velocidad de reacción seguía la expresión de Arrhenius, y sobre todo, que la masa reaccionante se encontraba a la misma temperatura. Además consideraba que las pérdidas de calor solo eran por conducción a través de la pared.

Representando en un mismo diagrama los calores generados a distintas presiones de la mezcla gaseosa reaccionante y el calor eliminado, a temperatura de pared constante, frente a distintas temperaturas del gas obtenemos la fig. 2.2. En la fig. 2.3 la representación es similar a la anterior pero ahora se ha mantenido constante la presión del gas y se varían las temperaturas de la pared.

La generación de calor  $q_1$ , viene representado por las líneas curvas, y el aliminado,  $q_2$ ; en el caso de que la transferencia tenga lugar solamente por conducción en el límite de la pared, (la transferencia no dependerá de la presión), por las líneas rectas.

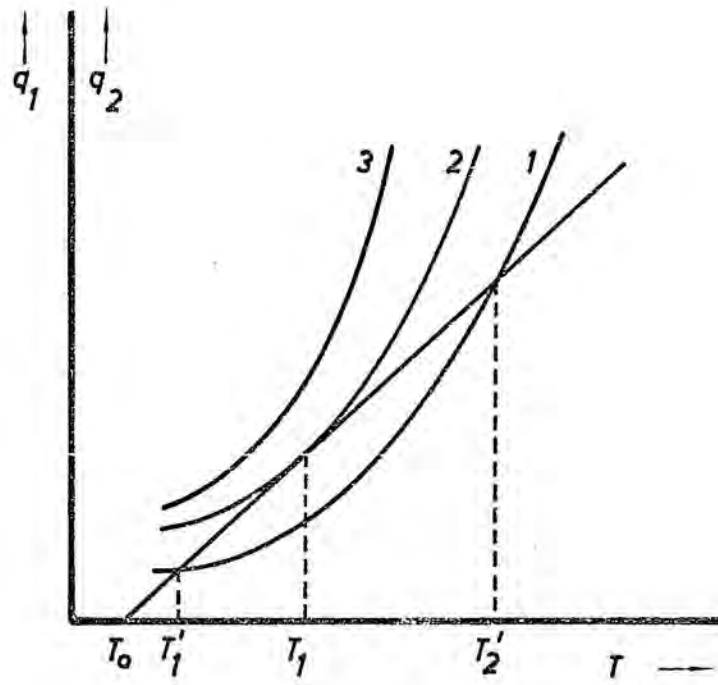


FIG. 2.2

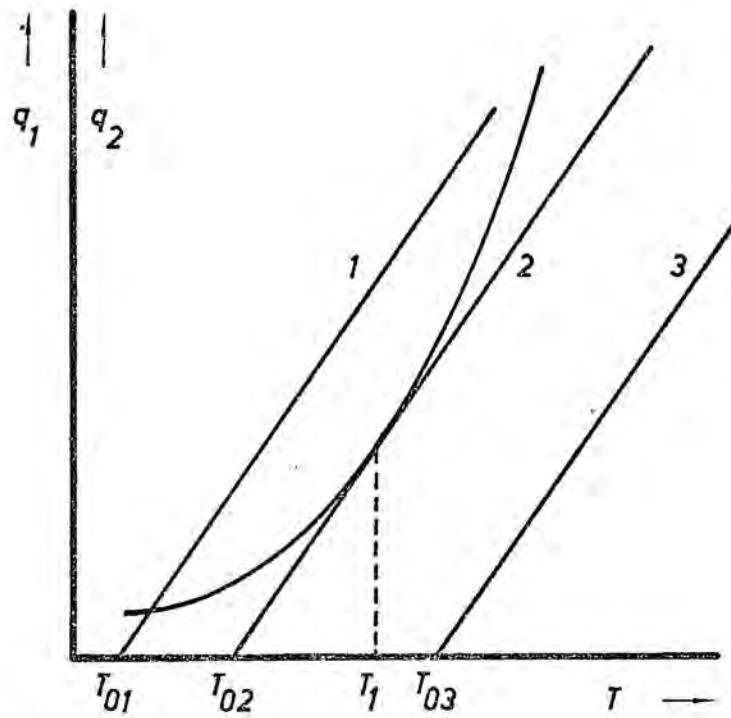


FIG. 2.3

En la fig. 2.2 para presión  $P = P_1$  (curva 1) la velocidad de generación de calor excede, al principio, a la de eliminación, como consecuencia el gas se calentará desde  $T_0$  a  $T_1$ . Para temperaturas superiores a  $T_1$  la eliminación es más alta que la generación, por tanto será imposible un posterior calentamiento. Por otro lado, para una presión mayor  $P = P_3$  (curva 3) la velocidad de generación es siempre mayor que la eliminación, causando un progresivo calentamiento del gas y un aumento en la velocidad de generación llegando, de este modo, a la ignición. Entre  $P_1$  y  $P_3$  hay una presión  $P_2$  ( $P_3 > P_2 > P_1$ ) en que la línea que representa la eliminación de calor es tangente a la curva correspondiente a la generación. Esta es la presión crítica mínima, para una temperatura inicial dada (la velocidad de generación se iguala a la de eliminación). Se obtiene un equilibrio inestable; una pequeña variación en la temperatura provocará la ignición.

En la fig. 2.3 la presión del sistema es constante y se varían las temperaturas de pared. Aparecen distintas líneas paralelas de eliminación. Para una temperatura  $T_{01}$ , la velocidad de eliminación inmediatamente después del calentamiento del gas, a la temperatura de la pared, es mayor que la generación debida a la reacción, por lo que un posterior calentamiento del gas, y la ignición son imposibles. Para temperaturas mayores que  $T_{01}$ , la eliminación es muy baja y como el calor generado predomina sobre el eliminado, se induce el calentamiento progresivo y se provoca la ignición. Para una temperatura intermedia de la pared ( $T_{03} > T_{02} > T_{01}$ ) la línea de calor eliminado es tangente a la curva de generación de calor. Esta temperatura  $T_{02}$  representa la temperatura mínima para que se produzca la ignición a la presión dada. Si el gas estaba inicialmente a la temperatura  $T_0$ , la diferencia  $T_{02} - T_0$  se la llama precalentamiento previo a la ignición.

De las condiciones de tangencia entre las curvas de generación y la recta de eliminación Semenov [10], dedujo las relaciones



$$\log \frac{P}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{A}{T_0} + B' \quad (2.5)$$

donde  $A = \frac{0.217 E}{n}$  y  $B' = \frac{1}{n} \log \frac{N R h S}{Q V k e E 10^{19n}}$

para la relación entre la presión del gas y la temperatura de ignición. Para el precalentamiento previo encuentra la relación,

$$\Delta T = T_{02} - T_0 = \frac{R}{E} T_0^2 \quad (2.6)$$

La teoría de la ignición térmica de Semenov está basada sobre la hipótesis de una distribución uniforme de la temperatura en todos los puntos de la mezcla. Sin embargo esta suposición de "ignición homogénea" no está de acuerdo con los resultados experimentales, en los que se deduce, que la ignición empieza siempre en un punto. La hipótesis se justificaría solamente por la presencia de una fuerte convección en el gas, estando el gradiente de temperaturas localizado en la pared del recipiente. Pero bajo estas condiciones entre los factores que afectarían a la ignición deberían estar, el espesor y las propiedades físicas del material de la pared, lo cual sólo se ha observado experimentalmente para sistemas explosivos líquidos con fuerte agitación.

Si la transferencia de calor en el gas procede por un mecanismo de conducción pura, deberá presentarse una distribución de temperaturas, con un máximo en el centro del reactor. El coeficiente de transferencia de calor y las condiciones críticas para la ignición serán determinadas por dicha distribución. La ignición se producirá para aquellas condiciones en las que es imposible una distribución estacionaria. Bajo estas suposiciones Frank-Kamenetskii [4], establece la teoría estacionaria de la ignición térmica, en sistemas estáticos. De partida supone las siguientes hipótesis:

- 1) El aumento de temperatura antes de la ignición es pequeño frente a la temperatura absoluta de las paredes, (que permanece constante durante el proceso)

$$\frac{\Delta T}{T_0} \ll 1$$

- 2) La velocidad de reacción depende solamente de la temperatura, según la expresión de Arrhenius despreciándose se la consumición de reactantes.
- 3) La densidad, conductividad, calor específico de la mezcla de gases, asimismo el factor de frecuencia y el calor de reacción se suponen constantes.
- 4) La conductividad de las paredes es infinitamente grande.

Con estas hipótesis la ecuación (2.2) de la energía, para sistemas estáticos y en condiciones estacionarias se reduce a

$$\lambda \nabla^2 T = - QK c^n e^{-E/RT} \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta la hipótesis 1) y designando por  $\Phi = T - T_0$  la exponencial  $\exp(-E/RT)$  de la expresión de Arrhenius para la velocidad de reacción, puede aproximarse por la relación

$$e^{-\frac{E}{RT}} \approx e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\left(\frac{E}{RT_0^2} \Phi\right)} \quad (2.8)$$

Introduciendo las variables adimensionales

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) = \frac{E}{RT_0^2} \Phi; \quad \xi = \frac{r}{R}$$

la ecuación (2.7) desarrollada en coordenadas cilíndricas queda en la forma

$$\frac{d^2 \theta}{d \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d \theta}{d \xi} = -\delta e^\theta \quad (2.9)$$

donde  $\delta$  es un parámetro adimensional definido por

$$\delta = \frac{Q E R^2 c^n K}{\lambda R T_0^2} e^{-\frac{E}{RT_0}} \quad (2.10)$$

siendo las condiciones límites para la ecuación (2.9)

$$\xi = 0 \quad \frac{d\theta}{d\xi} = 0 \quad (\text{simetría radial}) \quad (2.11)$$

$$\xi = 1 \quad \theta = 0 \quad (2.12)$$

La ecuación 2.9 sólo tiene soluciones, que satisfagan las condiciones límites, cuando  $\delta$  adopta valores que no exceden a uno crítico, que depende de la geometría del recinto,  $\delta_{cr}$ . Para valores de  $\delta$  superiores al crítico la ecuación no tiene solución, siendo imposible una distribución estacionaria de temperaturas. El criterio de ignición se reduce a

$$\delta = \text{const.} = \delta_{cr}$$

Frank-Kamenestskii ha deducido numéricamente este valor, que para un cilindro infinito es

$$\delta_{cr} = 2.0 \quad (2.13)$$

Para otras geometrías deduce los valores:  $\delta_{cr} = 0.88$  para un plano infinito y  $\delta_{cr} = 3.32$  para la esfera infinita.

Chambré [31] obtiene una solución analítica, para las geometrías cilíndrica y esférica, que coincide con los resultados deducidos.

Los aumentos máximos de la temperatura adimensional,  $\Phi_m$ , próximos a la explosión son:

$$\begin{aligned} \Phi_m &= 1.38 \frac{RT_0^2}{E} \quad \text{para el cilindro infinito y,} \\ \Phi_m &= 1.60 \frac{RT_0^2}{E} \quad \text{para la esfera} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Los valores críticos,  $\delta_{cr}$ , obtenidos para el plano infinito y cilindro no presentan discusión alguna. Sin embargo el valor

$\delta_{cr} = 3.32$  para el esfera no parece ser único, sino que, tal y como indica Stteggerda [32], oscila alrededor de un valor central, igual a 2. Enig [33] corrobora las mismas conclusiones. Por tanto, para este caso, es posible la explosión para valores de  $\delta$  inferiores al crítico,  $\delta_{cr} = 3.32$ .

Tanto la teoría desarrollada por Semenov como por Frank-Kamenestskii suponen una cinética ordinaria para la reacción química y no en cadena ramificada. Utilizando esta última A. Pérez y col. [34] muestran, con las demás hipótesis idénticos, que los resultados por ellos obtenidos no son aplicables, en lo que concierne a las condiciones críticas. Así, obtienen, con reacción en cadena ramificada, una elevación de la temperatura crítica inferior (la mitad) al valor clásico por reacción ordinaria. Del mismo modo el  $\delta_{cr}$  hallado es la mitad del encontrado por la teoría estacionaria.

No solo se utiliza la aproximación exponencial (método de expansión del exponente), propuesto por Frank-Kamenestskii, al término exponencial de Arrhenius, sino también se utiliza, frecuentemente, una aproximación cuadrática, propuesta por Gray y Harper [35]

$$\exp(-E/RT) \simeq \exp(E/RT_0) (a + b\theta + d\theta^2) \quad (2.15)$$

Los valores de  $a$ ,  $b$  y  $d$  se determinan según el rango de validez deseado para  $\theta$ . Valores de  $a = d = 1$  y  $b = e - 2 = 0.7183$  son los más usuales.

Perche y col. 26 emplean una aproximación homográfica

$$e^{-E/RT} \simeq e^{-E/RT_0} \left[ \frac{1 + (e-2)\theta}{1 - \theta/e} \right] \quad (2.16)$$

que da valores, en un rango extenso de  $\theta$ , más aproximados a los reales.

En realidad la forma exacta de la expresión de Arrhenius en -

función de la temperatura  $T_0$  es

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\frac{\theta}{1 + \frac{RT_0\theta}{E}}} \quad (2.17)$$

Ahora bien, en las reacciones de combustión son característicos valores de  $E$  elevados ( $\gg 20$  Kcal), por lo que  $E \gg RT_0$  y  $RT_0/E \ll 1$ . Entonces la expresión (2.17) se convierte en la (2.8). Utilizando la expresión exacta diversos investigadores, Grigor'ev y Merzhanov [36], Strunina y Col. [37] obtienen los mismos valores críticos que utilizando simplemente la aproximación exponencial.

Tze - ChiangChu [38] ha realizado una amplia revisión de la teoría estacionaria apuntando las aplicaciones de la misma en la obtención de datos cinéticos.

### 2.3.3 Teoría no estacionaria

El segundo método aproximado a las ecuaciones generales del apartado 2.3.1 es aquel que tiene en cuenta la variación de la temperatura del gas con el tiempo. Se supone que no hay distribución de temperaturas y también se desprecia la consumición de reactantes.

Las primeras conclusiones, dentro de esta teoría, fueron obtenidas por Todes. Define un tiempo característico de transferencia de calor,

$$\tau_q = \frac{c_p \rho V}{h S} \quad (2.18)$$

Si se caracteriza la velocidad de reacción, por el tiempo de reacción,  $\tau_r$ , que se define a su vez como el necesario para consumir los reactantes, si la reacción procediese a una velocidad igual a la que corresponde a la concentración inicial de los reactantes,

$$\tau_r = \frac{c_0}{K c_0^n e^{-(E/RT)}} \quad (2.19)$$

se obtiene entonces para el período de inducción, la expresión

$$\tau_i = \tau_r \frac{c_p RT_0^2}{EQ} \quad (2.20)$$

y como la relación entre  $\tau_r$  y  $\tau_q$  (obtenida de la condición de autoignición térmica de Semenov) es

$$\tau_r \leq \frac{GEe}{c_p RT_0^2} \quad (2.21)$$

se deduce que

$$\tau_i \leq \theta \tau_q \quad (2.22)$$

Ya que  $c_p T_0/Q$  es una cantidad pequeña ( $\approx 0.1$ ) el cociente  $c_p RT_0^2/EQ$  será del orden de 0.01 a 0.001 por lo que

$$\tau_i = (0.01 \text{ a } 0.001) \tau_r \quad (2.23)$$

Se deducen las conclusiones siguientes: a) el período de inducción y el tiempo de transferencia de calor son del mismo orden de magnitud; b) puesto que solamente transcurre una fracción (0.01 a 0.001) del tiempo de reacción desde el comienzo de la misma hasta el final del período de inducción, en el momento de la ignición no habrá reaccionado más de un 1% del reactante inicial. En un posterior apartado se comentará el caso en que esta última conclusión no se verificara por ser importante la consumición de reactante.

La ecuación de la conservación de la energía (2.2) con las condiciones señaladas al principio de este apartado, para un sistema estático, con la introducción de la variable  $\theta$  y empleando el método de expansión del exponente, queda en la forma

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{Q}{c_p \rho} \frac{E}{RT_0} kc^n e^{-\frac{E}{RT_0}} e^{\theta} - \frac{hS}{c_p \rho V} \theta \quad (2.24)$$

Una utilización cómoda e intuitiva de la ecuación (2.24) es



la obtenida en función de  $\tau_q$  y de una nueva variable,  $\tau_{ad}$  (periodo de inducción adiabático), definida por (reacción de orden cero)

$$\tau_{ad} = \frac{c_p \rho}{Q k} \int_{T_0}^{T_m} e^{E/RT} dT$$

siendo  $T_m$  una temperatura lo suficientemente elevada. Aplicando el método de expansión del exponente, Frank-Kamenetskii llega a la expresión

$$\tau_{ad} = \frac{c_p \rho}{Q k} \frac{RT_0^2}{E} e^{E/RT_0} \quad (2.25)$$

Se observa que el periodo de inducción adiabático  $\tau_{ad}$ , es el inverso del primer término del segundo miembro de la ecuación (2.24), la cual puede escribirse teniendo en cuenta (2.18) de la siguiente forma

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{e^\theta}{\tau_{ad}} - \frac{\theta}{\tau_q} \quad (2.26)$$

Entonces el periodo de inducción en su forma general vendrá dado por la expresión

$$\tau_i = \int_0^\infty \frac{d\theta}{\frac{e^\theta}{\tau_{ad}} - \frac{\theta}{\tau_q}} \quad (2.27)$$

integral de difícil cuadratura, que solamente puede evaluarse por métodos aproximados.

La condición crítica, en el caso de existir, para la ecuación (2.26), tiene que ser de la forma

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{Q V}{h S} \cdot \frac{E}{RT_0^2} k e^{-E/RT_0} = \text{cte.}$$

pero como  $h = Nu \lambda / d$  resulta

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{Q}{\lambda} \frac{V d}{S Nu} \frac{E}{RT_0^2} k e^{-E/RT_0} \quad (2.28)$$

que es la condición crítica para la autoignición, según la teoría no estacionaria. El valor específico de esta condición se obtiene también del diagrama de Semenov (fig. 2.2 y 2.3) obteniéndose

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{1}{e} \quad ; \quad \theta = 1 \quad (2.29)$$

Hay que resaltar que la ecuación (2.28) difiere solamente de la expresión para  $\delta$  en la teoría estacionaria, por un factor constante que depende del valor del número de Nusselt y de la forma geométrica del recipiente (el factor  $Vd/S$  es proporcional al cuadrado de una dimensión de longitud).

La ecuación (2.24) es difícilmente integrable aún empleando el método de aproximación exponencial. Sin embargo Gray y Harper [35] realizan la integración utilizando el método de aproximación cuadrática, en la que se llega, para el caso crítico, a obtener la misma expresión matemática para el límite de explosión que la teoría estacionaria. También presentan el cálculo del tiempo adiabático, para dos ejemplos concretos, por los distintos métodos de aproximación, observándose que la exponencial da excelentes resultados comparados con los reales.

#### 2.3.4. Ignición térmica para reacciones autocatalíticas.-

En los apartados anteriores siempre se ha utilizado, al deducir las condiciones críticas, una cinética ordinaria para la reacción química, y es bien sabido, que es de tipo autocatalítico (sección 2.2).

Al iniciarse una reacción autocatalítica la velocidad de reacción es muy baja, aumenta gradualmente al acumularse el producto final

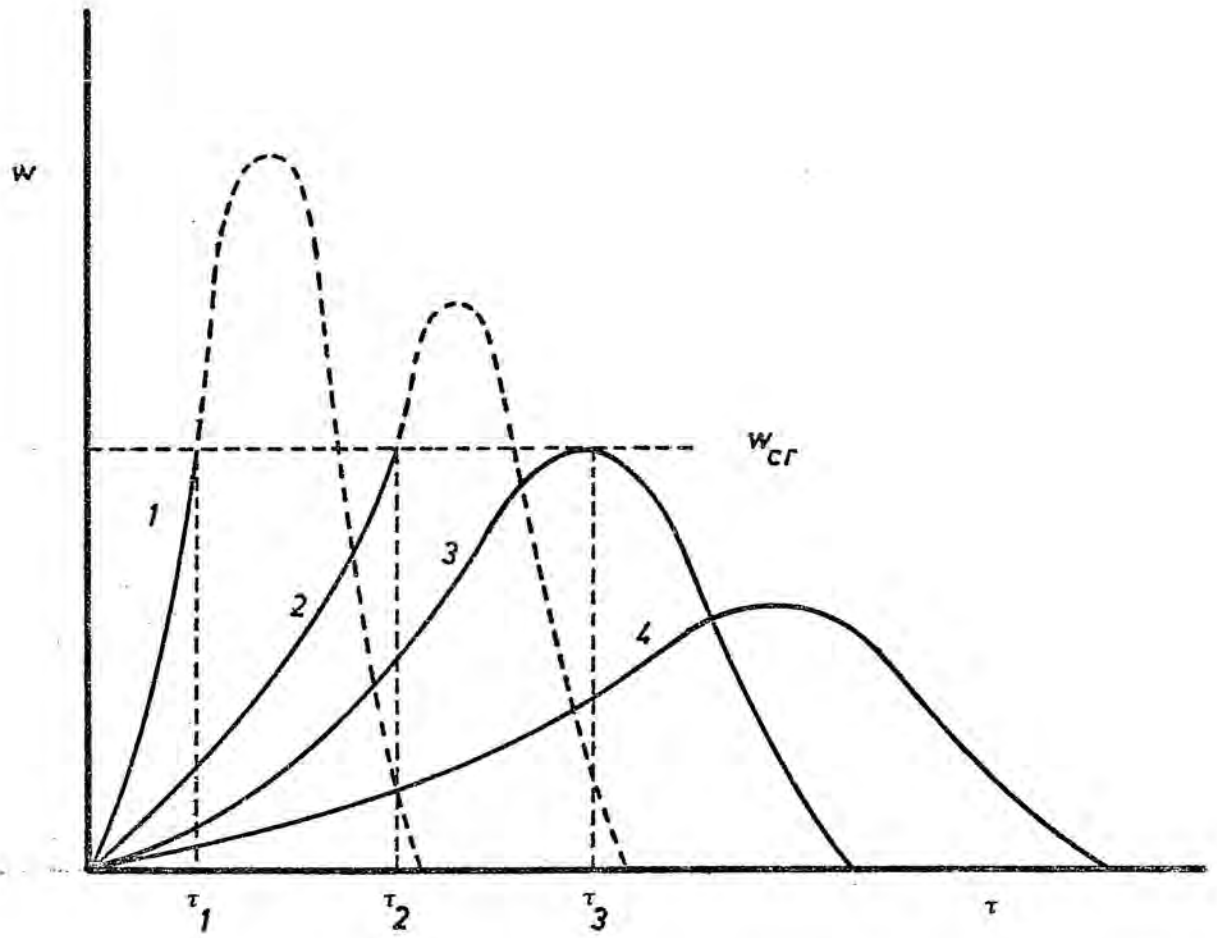


FIG. 2.4

(o intermedio), alcanza un máximo y luego desciende hasta anularse. Solamente se alcanza la ignición cuando dicha velocidad supere a un valor crítico,  $w_{cr}$ . Así, como puede observarse en la figura 2.4, para valores de la presión  $P_1, P_2, P_3$  y  $P_4$  decrecientes se produce la ignición en los casos 1, 2, 3, después de un cierto tiempo (lapso de ignición) cada vez mayores  $\tau_1, \tau_2$  y  $\tau_3$ . La velocidad que corresponde a  $P_4$  no alcanza el valor crítico y no se produce la ignición.

Para llegar a deducir la relación matemática de la condición crítica para esta cinética se expresa la velocidad de reacción, en función de la cantidad que ha reaccionado,  $x$ , por

$$\frac{d x}{d t} = \varphi x + \eta_0 \quad (2.30)$$

donde  $\varphi$  es una constante que decrece durante la reacción como resultado de la consumición de reactante, siguiendo la relación  $\varphi = \varphi_0(c_0 - x)$ ;  $\eta_0$  es el número de moles de productos finales (o intermedios) por segundo y por unidad de volumen. El valor  $\varphi$  varía con la temperatura según la ley  $\exp(-E/RT)$  y es constante en los inicios de la reacción (10 al 20%). Entonces en la teoría estacionaria se puede reemplazar la velocidad de reacción ordinaria,  $w = k c^n e^{-E/RT}$ , por

$$w = f' c^n x e^{(-E/RT)} + \eta_0 = \varphi x + \eta_0$$

por lo que 
$$\varphi = f' c^n e^{(-E/RT)} \quad (2.31)$$

La condición crítica para un cilindro será entonces, (siguiendo a Frank-Kamenetskii)

$$\delta_{cr} = \frac{E R^2 Q (\varphi x + \eta_0)}{R T_0^2 \lambda N} = 2 \quad (2.32)$$

a partir de la cual es posible calcular el valor de  $x$  necesario para alcanzarse la ignición y el lapso correspondiente, que es una cantidad fácilmente medible, y la que presenta, generalmente, mayor inte

res. Integrando la ecuación (2.30) se obtiene,

$$x = \frac{\eta_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$$

que sustituida en (2.32), para  $t = \tau_i$ , se llega, después de tomar logaritmos, a la expresión

$$0.434 \varphi \tau_i + \log \frac{\eta_0}{T_0^2} = \log \frac{2 R \lambda N}{E R^2 Q} = \text{cte.}$$

(se desprecian las posibles variaciones de  $\lambda$ ,  $E$  y  $Q$  con la temperatura). Como  $\log \eta_0/T_0^2$  es de poca importancia, se deduce aproximadamente

$$\varphi \tau_i = \text{cte.}$$

Así la expresión (2.31) queda en la forma

$$f \tau_i c^n e^{-(E/RT)} = \text{cte.} \quad (2.33)$$

que se cumplirá dentro de un amplio intervalo de presión y temperaturas. Si la presión permanece constante, la relación que aparece entre el lapso de ignición y la temperatura es

$$\log \tau_i = \frac{E'}{T} + F \quad \begin{array}{l} 1^{\text{a}} \text{ ecuación} \\ \text{de Semenov} \end{array} \quad (2.34)$$

donde  $E' = \frac{0.434 E}{R} = 0.22 E$

A temperatura constante y presión variable se obtiene

$$\log \tau_i = C - n \log P \quad \begin{array}{l} 2^{\text{a}} \text{ ecuación} \\ \text{de Semenov} \end{array} \quad (2.35)$$

Ambas ecuaciones se han comprobado experimentalmente en sistemas explosivos gaseosos.

Ya que la instalación experimental que se utilizará en la presente investigación opera a presión constante es de esperar que se verifique la ecuación (2.34) si la cinética del proceso sigue un régimen -

autocatalítico, característico de la combustión de hidrocarburi

### 2.3.5. Condiciones de transferencia de calor.-

Hasta el momento siempre se ha supuesto que la temperatura de la pared del recinto es conocida, constante, e igual a la temperatura inicial del gas, e independiente de las condiciones de transferencia de calor en la pared. Estas condiciones corresponden al caso más sencillo de ignición térmica espontánea, que ya se ha revisado. Existen razones para considerarlas válidas en el caso de que el sistema explosivo sea gaseoso. La capacidad calorífica de éste es despreciable frente a la del material sólido de la pared, de modo que el aumento de temperatura que pueda producirse en la pared es muy pequeño comparado con el aumento de temperatura del gas, para una misma cantidad de calor liberado.

Bajo estas circunstancias es del todo válida la condición límite en la pared  $\theta(\xi) = 0$ , para  $\xi = 1$ , y la condición crítica,  $\delta_{cr}$ , no dependerá del medio circundante (material de la pared), si bien lo hará de su forma geométrica. En el caso de que la temperatura de la pared sea conocida y constante, pero distinta de la temperatura inicial del gas, Frank-Kamenetskii [4], deduce que el valor del parámetro crítico modificado, para el cilindro infinito, viene dado por

$$\delta_{cr} = 2 e^{-\theta_p} \quad (2.36)$$

donde  $\theta_p$  es la temperatura adimensional en la pared. Evidentemente la expresión es válida en el caso general de  $\theta_p = 0$ , obteniéndose el valor típico  $\delta_{cr} = 2$ . Si la temperatura de pared es mayor que la inicial del gas, el valor de  $\delta_{cr}$  es inferior a 2 y la ignición se producirá más fácilmente.

Al tratar sistemas explosivos sólidos y líquidos no son factibles



las consideraciones supuestas sobre las capacidades caloríficas, ya que en estos casos la de la pared y la del sistema son del mismo orden. No es posible suponer la temperatura de pared como dada, pues debe establecerse una distribución de la misma que se determinará igualando la pérdida de calor, según un enfriamiento newtoniano, en la superficie, y el flujo de calor que le llega por conducción, obteniéndose

$$\alpha \theta + \left( \frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\xi=1} = 0 \quad (2.37)$$

en la que  $\alpha = \frac{H r}{\lambda}$  (número de Biot), y  $r$ , la dimensión lineal característica del reactor. Empleando la expresión (2.37) como condición límite en la pared, Thomas [39] expresa las condiciones críticas en función del parámetro  $\alpha$ . Así que los valores de  $\delta_{cr}$  obtenidos por la teoría estacionaria ( $\alpha \rightarrow \infty$ ) son demasiado elevados. Al disminuir el valor de  $\alpha$  disminuye el  $\delta_{cr}$  correspondiente. Es interesante destacar que las conclusiones obtenidas por Thomas son intermedias entre las límites de Semenov ( $\alpha \rightarrow 0$ , temperatura uniforme) y de Frank-Kamenetskii ( $\alpha \rightarrow \infty$ , distribución de temperaturas).

Otros investigadores también han llegado a obtener importantes resultados <sup>las condiciones</sup> sobre límites y críticas. Enig [33] demuestra matemáticamente que el gradiente de temperaturas crítico en la pared, cuando el aumento de temperatura en el gas alcanza su valor máximo, tiene el siguiente valor

$$\left( \frac{d\theta}{d\xi} \right)_{\xi=1} = -2 \quad (2.38)$$

Las teorías descritas suponen que la pérdida de calor se produce solamente por conducción. Esto solo es verídico cuando las presiones de los gases son bajas. A presiones elevadas es de esperar la aparición de la convección libre, que repercutirá en la eliminación de calor, tendiendo a rebajar máximos que se alcanzarían suponiendo simplemente transferencia por conducción. La iniciación de la convección en un sis

tema gaseoso reactante se estima con el número adimensional de Rayleigh [21]. Valores del mismo superiores a 600, hacen que ya sea influyente la convección y cuando alcanza un valor de  $10^4$  se convierte en el proceso dominante de la transferencia.

### 2.3.6. Influencia de la consumición de reactantes.-

Tanto en la descripción de la teoría estacionaria como en la no estacionaria se desprecia la consumición de reactantes (reacción de orden cero), ya que se considera que el aumento de temperatura es lo suficientemente rápido. Es decir, se admite que el periodo de inducción es muy pequeño comparado con el tiempo de reacción. Ahora bien, hay casos en que la consumición por combustión es importante, sobre todo en los procesos débilmente exotérmicos, requiriéndose una adecuada corrección al interpretar estos casos por las teorías sin consumición de reactantes.

Para caracterizar la influencia de la consumición en la corrección de las condiciones críticas se ha definido el parámetro B, o su inverso  $\epsilon$  (reacción ordinaria)

$$B = \frac{Q c_0 E}{c_p R T_0^2} = \frac{1}{\epsilon} = \frac{\tau_r}{\tau_{ad}} \quad (2.39)$$

Si el valor de B es muy grande comparado con la unidad ( $B \gg 1$ ) es permisible despreciar la consumición de reactantes durante el lapso de ignición. Sin embargo, para valores de B pequeños la consumición es muy grande y puede que sea imposible la explosión. El estudio aproximado para los valores de B intermedios ha sido realizado por Frank-Kamenetskii [4], deduciendo para el valor máximo del periodo de inducción la relación

$$\tau_{i, \text{máx}} = \tau_q 2.703 \left( \frac{B}{n} \right)^{1/3} \quad (2.40)$$

La corrección para la condición crítica se obtiene de la siguiente forma

$$\delta_{cr}^o = \frac{\delta_{cr}}{1 - 2.703 \frac{n}{B}^{2/3}} \quad (2.41)$$

en la que  $\delta_{cr}$  se calcula sin tener en cuenta la consumición por combustión. Se observa que la relación anterior conserva la característica importante de la ignición: para valores bajos de B (consumición elevada), la condición crítica desaparece, es decir, la explosión se hace imposible para todos los valores de  $\delta$  ( $\delta \rightarrow \infty$ ). El valor límite de B viene dado por

$$B_{\min} = (2.703)^{3/2} n = 4.5 n \quad (2.42)$$

El aumento de temperatura previo a la ignición es también modificado por

$$\Delta T = \frac{R T_0^2}{E} \left[ 2.703 (n B^2)^{-1/3} \right] \quad (2.43)$$

La aplicación de estas correcciones mejora, en determinados casos, la concordancia entre la teoría sin consumición y la experimentación.

Otros autores obtienen resultados similares por integración numérica del sistema de ecuaciones formado por el balance de energía y de materia. Para una reacción de orden n las dos ecuaciones de conservación, en términos de variables adimensionales, son:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \delta \psi^n e^\theta - \alpha \theta \\ \frac{d\psi}{d\tau} &= -\epsilon \delta \psi^n e^\theta \end{aligned} \quad (2.44)$$

(a veces utilizan el valor exacto  $e^{\theta/(1 + \theta \frac{RT_0}{E})}$ ). Adler y Enig [40] obtienen para la reacción de orden uno un valor mínimo de B igual a 4.

Sin embargo la determinación exacta de las condiciones críticas es bastante compleja (como la que surge al intentar deducir la teoría de Semenov ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) a partir del sistema anterior), dando lugar a numerosas discusiones sobre las mismas. Son de destacar, dentro de esta polémica los recientes trabajos presentados por Gray y Sherrington [41] y Gray [42]

### 2.3.7. Ignición en sistemas de dos combustibles.-

Mientras son muy numerosas las investigaciones, tanto teóricas como experimentales, sobre la ignición de combustibles individuales, son bastante reducidas las que tratan con mezclas de más de un combustible (por lo menos dos sustancias que puedan generar calor independientemente).

Las mezclas de dos hidrocarburos se clasifican, según su tendencia a la ignición en tres clases:

- a) la tendencia a la ignición es intermedia entre la de los componentes, y en general, varía con la proporción relativa de los mismos.
- b) la influencia es mucho mayor para el componente más susceptible de alcanzar la ignición.
- c) la facilidad de ignición es mucho mayor que la de los componentes individuales.

Varios ejemplos de estos tipos de mezclas han sido estudiados por Salooja [43], de las que presentamos algunos en la figura 2.5. En ella se representan lapsos de ignición frente a la composición en volumen, de uno de los componentes, a 750°C, presión atmosférica y mezcla estequiométrica con aire. Curva (a): (A) m-xileno y (B) p-xileno; en la (b): (A) tolueno y (B) n-Heptano; y en la (c): (A) iso-octano y (B) benceno.

Dada la importancia para el presente trabajo de las mezclas de -

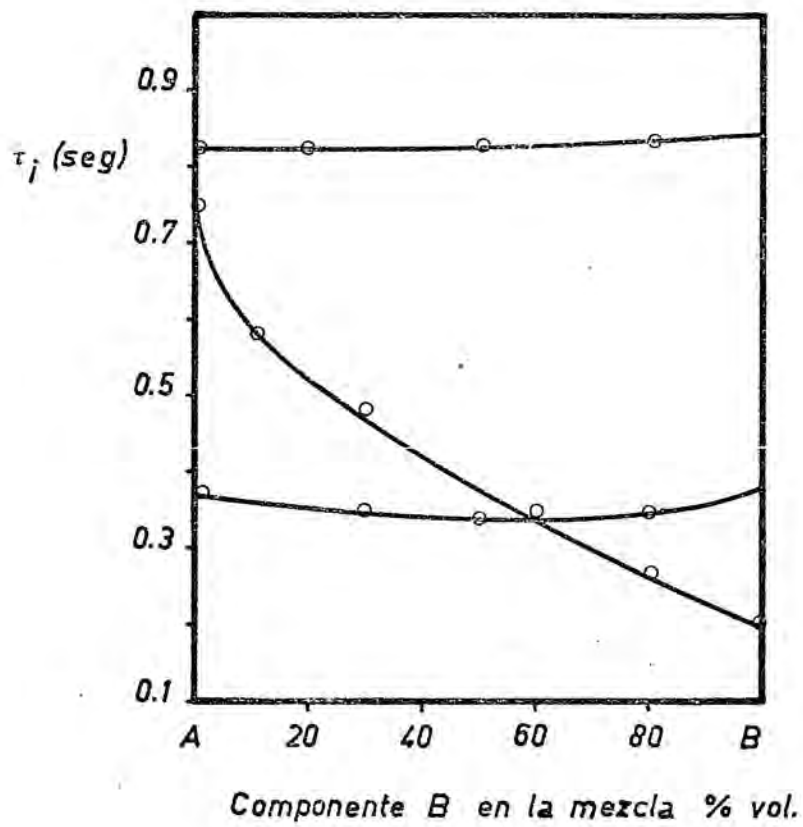


FIG. 2.5

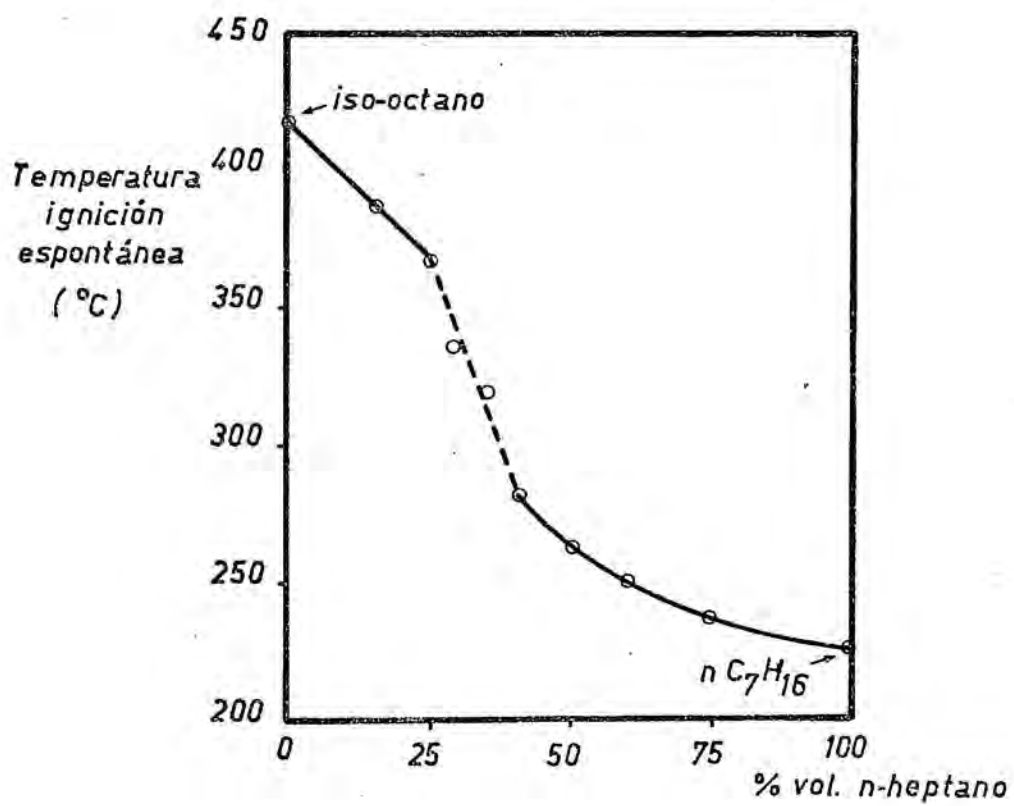


FIG. 2.6

n-heptano—iso-octano—aire se cita la experimentación efectuada por Zabetakis y col. [44], en un aparato estático, a presión atmosférica, y en la que, como era de esperar aparece la mayor facilidad a la ignición del n-heptano. En la figura 2.6 se representan los resultados obtenidos para distintas mezclas de dichos hidrocarburos. Sin embargo - hay que tener en cuenta que los puntos de la grafica no estan obtenidos a lapsos de ignición iguales, por lo que las conclusiones que puedan obtenerse han de ser puramente cualitativas.

Una reciente publicación sobre mezclas de hidrocarburos es la de Cullis y Foster [45].

Las investigaciones teóricas en estos sistemas de dos componentes son aún más reducidas que las experimentales. Bowes [46], el primero en iniciarlas, comenta la gran dificultad de resolver el modelo matemático cuando hay más de dos reacciones independientes. Ahura bien, si se siguen las líneas generales de la teoría estacionaria llega a resolverlo, con la hipótesis de que uno de los combustibles no se consume (cinética de orden cero) y el otro lo hace por una cinética de primer orden, o por una reacción autocatalítica. Posteriormente Melinek [47] ha comprobado mediante el empleo de ordenadores, los resultados obtenidos por Bowes.

### 2.3.8. Comparación de la teoría con los resultados experimentales.-

Las teorías descritas nos facilitan predecir temperaturas mínimas de ignición y límites de inflamación para reacciones con cinética conocida. La posterior comparación con las medidas directas experimentales daran idea de la validez de las mismas.

La confrontación se realiza con reacciones con datos cinéticos y otros requeridos en el cálculo de sobra conocidos. Entra las reaccio-



nes modelo destacan las homogéneas de primer orden, como la descomposición de la etilazida y azometano (estudiadas por Rice [48]), y del nitrato de metilo (Goodman y col. [49]).

El cálculo de la temperatura de ignición, para una presión y temperaturas dadas, se realiza a partir de la ecuación

$$\delta_{cr} = \frac{Q E k R^2}{\lambda R T_0^2} c_{cr}^n e^{-(E/RT)} = 2$$

de donde se despeja  $T_0$ . En la tabla 2.2 se presentan los resultados teóricos obtenidos en la descomposición del azometano, y los hallados experimentalmente

Tabla 2.2

P tor.	T <sub>cal.</sub> °K	T <sub>obs.</sub> °K
191	619	614
102	629	620
67	635	626.3
55	638	630.7
38	644	636.4

La concordancia es buena si se tiene en cuenta que la cantidad  $\delta$  y la presión crítica dependen exponencialmente de la temperatura, por lo que, pequeños errores en su medida causan gran error en esas cantidades.

En la descomposición del nitrato de metilo ha sido posible medir la distribución de temperaturas (en un cilindro), observándose una forma parabólica, excepto en el inicio de la reacción, como se observa en la figura siguiente.

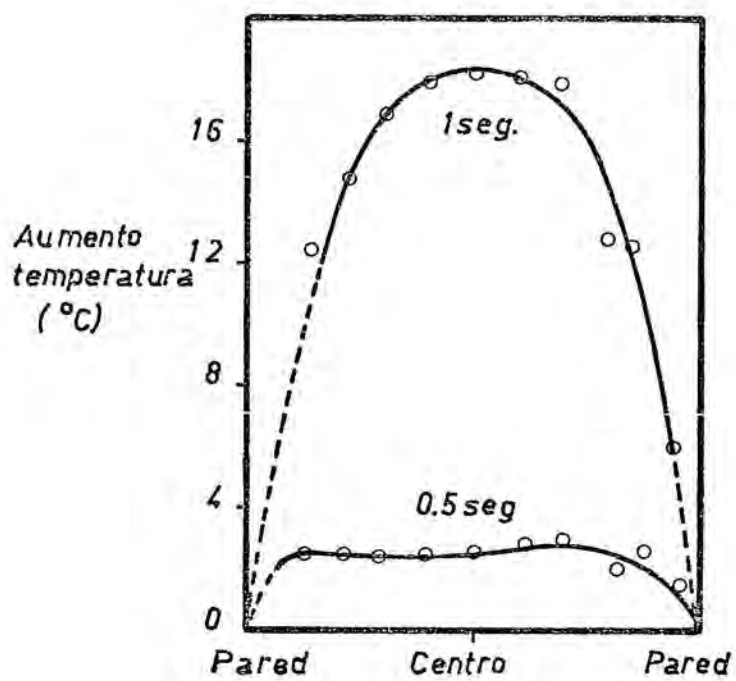


FIG. 2.7

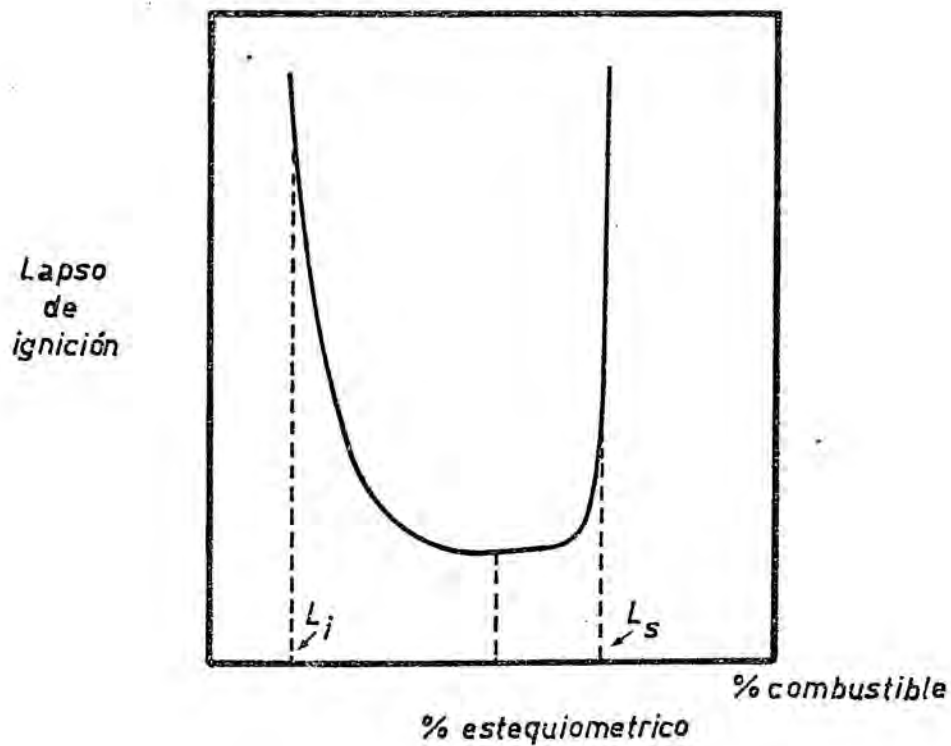


FIG. 2.8

La distribución de temperaturas está de acuerdo con los postulados de la teoría térmica conductiva, siendo evidente la ausencia de convección natural. Para este ejemplo también se encuentra una buena concordancia entre el gradiente límite teórico en la pared y el obtenido - por extrapolación del perfil experimental de temperaturas.

La ignición espontánea de mezclas gaseosas de hidrazina y oxígeno, estudiadas por Gray y col. [50] es otro ejemplo de reacción modelo pero con una cinética más compleja. Presenta un carácter claramente térmico, con una distribución parabólica de temperaturas. Ahora bien el aumento máximo de la temperatura observado es de 120°K, en cambio el que se espera de la teoría térmica (para una esfera es  $1.61 \cdot RT_0^2/E$ ) es de 70°K. Esta discrepancia se puede explicar a partir de la teoría con consumición de reactantes, pues en este caso le corresponde un aumento teórico de 116°K, muy próximo al experimental.

De estos ejemplos se concluye que la concordancia entre la teoría térmica y los experimentos es excelente para gases a presiones relativamente bajas y cinéticas conocidas.

En el caso de hidrocarburos la falta de dichos datos hace difícil poder efectuar predicciones teóricas (indirectas) sobre su comportamiento ante la ignición.

#### 2.4. Determinación experimental de las condiciones de ignición.-

##### 2.4.1 Temperatura de ignición rápida. Límites de concentración.-

Los métodos experimentales existentes van encaminados a la determinación de la relación existente entre la temperatura y los lapsos de ignición, aunque partiendo de mezclas de concentraciones adecuadas es

posible también determinar límites de concentración para la ignición.

Dada la diversidad de los datos experimentales obtenidos y con el fin de realizar comparaciones en la mayor igualdad posible de condiciones es conveniente unificar de una forma clara y sencilla, los conceptos ha determinar experimentalmente.

Así, aún a primeros de siglo se creía que la temperatura de ignición era una propiedad más de cada mezcla combustible. Esta creencia se encuentra lejana de la real, puesto que la temperatura de ignición depende de numerosos factores, externos a la naturaleza de la mezcla explosiva.

El punto de referencia para comparar los datos obtenidos por los distintos métodos es el propuesto por Dixon [51], quien estableció el concepto de "temperatura de ignición rápida" como aquella a la que la mezcla explosiva sufre la ignición transcurrido un lapso de 0.5 seg. No obstante el criterio comparativo no es general, puesto que hay métodos que tienen limitado el tiempo de inducción hacia valores distintos del de 0.5 seg.

Por otro lado, es sabida la existencia de unos límites de concentración entre combustible y comburente, fuera de los cuales la ignición es imposible. La concentración límite más baja, límite inferior, es la mínima exigida para que se cumplan las condiciones críticas vistas anteriormente. La más alta, límite superior, se explica suponiendo que el exceso de combustible se considera como un gas inerte que absorberá calor, igual que ocurriría para las concentraciones más bajas que el límite inferior, en la que habrá un exceso de comburente. Es evidente que existirán ciertos compuestos explosivos que carecerán de límites (descomposiciones de sustancias endotérmicas) y de otros que les faltara uno de los dos límites.

Las concentraciones límites, para una mezcla dada no son unas cantidades fijas, sino que pueden variar ampliamente con diversos factores. Entre estos se pueden citar: la presencia de inertes, que reducen la amplitud entre los límites; la naturaleza e intensidad del manantial que provoca la ignición; la dirección de propagación de la llama; el diámetro del recipiente; y sobre todo la presión y temperatura. Para la ampliación de estos conceptos véase Van Tiggelen [6].

Es importante tener en cuenta la influencia, a temperatura constante, de la concentración de combustible sobre el lapso de ignición. En recientes investigaciones realizadas en este departamento, Torra[3], utilizando el método empleado en la presente investigación, ha encontrado que la función del lapso frente a la concentración es de la forma que aparece en la figura 2.8. La composición estequiométrica se encuentra, normalmente, dentro del valle de la curva experimental y para concentraciones cercanas a ella cabe esperar, aproximadamente, el mismo lapso de ignición.

En el apéndice 8.5 se presentan tablas de temperatura de ignición y sus correspondientes lapsos para diversos compuestos.

#### 2.4.2. Interés práctico de las condiciones de ignición.-

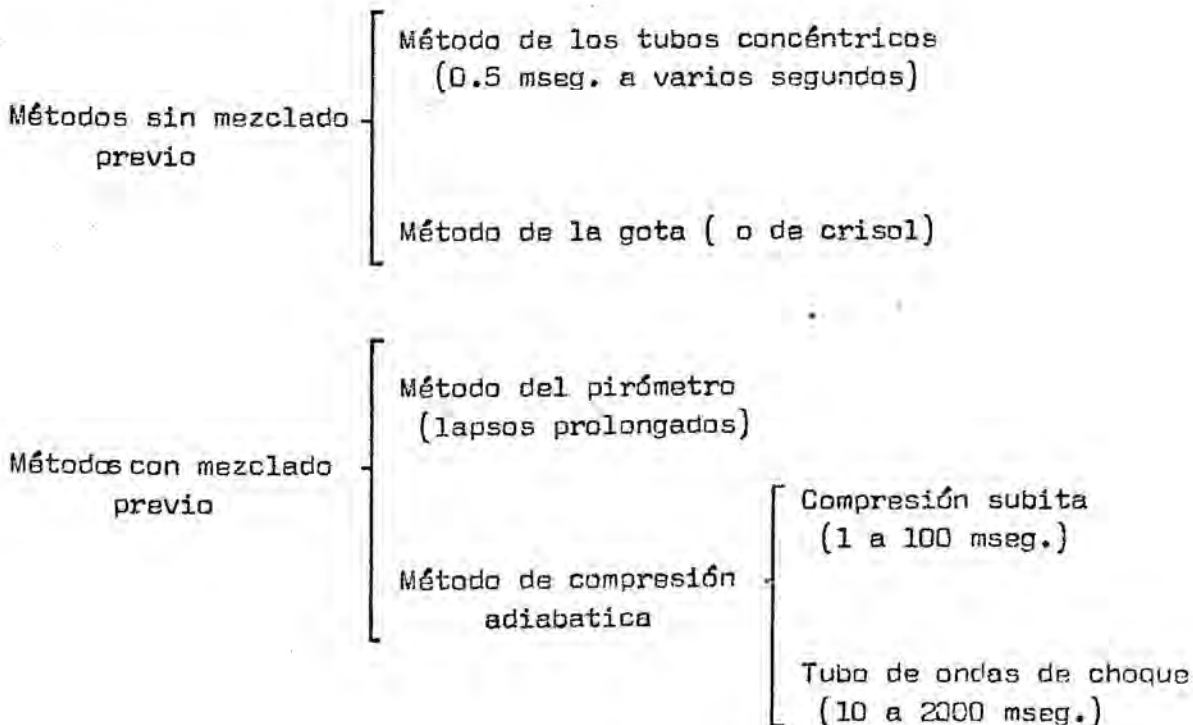
La obtención experimental de las condiciones de ignición (temperaturas de ignición, límites de concentración) presenta una doble vertiente en lo que a su interés se refiere. Por un lado contribuye a un mejor conocimiento de los procesos y fenómenos implicados, ayudando a la aclaración de los mecanismos y de la cinética de estas reacciones. Por otra parte, presenta un interés práctico, por la relación con diversos campos de la técnica como son: las medidas de seguridad en fábricas y minas; el desarrollo de los motores Otto y Diesel y de los combustibles

con ellos relacionados; diseño de Hornos y quemadores, etc ; y sobre todo con el desarrollo de motores de turbinas de combustión de reacción y cohetes, ya que la evolución de tales ingenios ha precisado conocer el comportamiento de nuevos combustibles frente a la ignición.

### 2.4.3. Métodos experimentales.-

En este apartado se hará una revisión de los diferentes procedimientos experimentales que se utilizan, con el fin de establecer las características y ámbitos de aplicación de dichos métodos, para luego poder situar, por comparación, el método empleado en el presente trabajo.

Los métodos experimentales se clasifican en dos grandes grupos: los que tienen como partida el combustible y comburente sin mezclar y aquellos que lo hacen con mezcla previa. En el esquema siguiente se mencionan los distintos métodos según la clasificación anterior, y sus ámbitos de aplicación:



La descripción detallada de cada uno de ellos puede consultarse en Van .



Tiggelen [6]. Desafortunadamente ninguno escapa de imperfecciones. Así los métodos sin mezclado previo presentan la ventaja de trabajar con mezclas recién preparadas con lo que se evitan posibles reacciones prematuras; sin embargo no es posible asegurar que la mezcla preparada haya alcanzado la homogenización necesaria entre los gases. Las ventajas e inconvenientes de los métodos con mezclado previo son, desde luego, inversos a los que presentan los métodos sin mezclado previo.

Dada la diversidad de las condiciones que se emplean en los diversos métodos y si se tiene en cuenta el gran número de variables que afectan a las incógnitas en cuestión sería casualidad que los datos obtenidos por un método coincidirán con los hallados en otro distinto. Claro está que métodos semejantes produzcan datos más concordantes que entre aquellos que no lo son. De todos modos intentar obtener unos datos de ignición e intentar compararlos con cualquier otro, sin tener en cuenta determinados requisitos, conducirá probablemente a una clara discrepancia entre los datos comparados.

#### 2.4.4. Método utilizado en el presente trabajo.-

El método utilizado puede catalogarse como intermedio entre los de mezclado previo y los de sin mezclado previo. En esencia consiste en un reactor tubular en posición vertical, en cuya parte inferior se ha dispuesto un lecho de partículas sólidas, de la misma naturaleza que el material de la pared del reactor, y que es fluidizado por el avance ascendente de la propia mezcla explosiva. Las paredes del reactor se mantienen a temperatura constante merced a un segundo lecho de partículas, fluidizadas con aire, y que a su vez contiene un conjunto de resistencias eléctricas, como elemento calefactor.

A continuación describiremos las características más relevantes del método y en una posterior sección las descripciones mecánicas y técnicas del aparato e instalación empleados.

El método opera con un flujo continuo de la mezcla explosiva, que permite una gran estabilización y la obtención de gran cantidad de medidas en un tiempo total relativamente reducido. De este modo se pueden extraer valores medios de mayor fiabilidad estadística y es posible automatizar las operaciones y medidas.

En el reactor se diferencian claramente dos zonas: la de calefacción y mezcla, y la reacción. La primera es la del lecho fluidizado - cuya misión es efectuar la mezcla de combustible y comburente lo más homogénea posible, actuar como intercambiador de calor, dándolo a los gases hasta alcanzar la temperatura de equilibrio térmico, o eliminándolo en el caso de que se produzcan sobrecalentamientos locales que puedan originar una ignición previa. Evita también reacciones prematuras, sobre todo reacciones en cadena, por el efecto de las partículas sólidas como terceros cuerpos en la eliminación de radicalés, que puedan producir sustancias que falseen los resultados correspondientes al combustible ensayado. Todo ello es posible gracias a las propiedades de turbulencia que permite, gran facilidad y rapidez de transmisión de calor, y un gran contacto entre las partículas sólidas y gaseosas. Otra misión a efectuar es la de actuar como cierre protector aguas arriba, evitando la acción de los fenómenos producidos en la zona de reacción sobre la masa gaseosa que se encuentra en su seno y la que va en él penetrando.

En lo que respecta a la zona de reacción, opera como un reactor tubular, en el que eligiendo adecuadamente el caudal de la mezcla explosiva, dentro de lo que exigen las condiciones de fluidización, y el diámetro del tubo, se puede trabajar con un régimen francamente laminar comparable, a efectos de la ignición, al de reposo de la masa gaseosa.

El funcionamiento de la zona de reacción es en ciclos consecutivos integrados por secuencias también consecutivas. Dejando de lado que el

lecho, cuyo funcionamiento es continuo, deja pasar la alimentación, las secuencias que integran un ciclo son:

- a) En una primera parte de la zona tiene lugar la combustión lenta,
- b) Si la temperatura de partida es la adecuada se produce la ignición, junto con la llama característica.
- c) Se produce el régimen transitorio hacia la detonación, formando-se ondas de presión.
- d) El fenómeno se extingue al desaparecer el reactante por consumición, ya que, como se ha indicado el lecho fluidizado actúa de cierre.

El lapso de ignición se mide como el tiempo transcurrido entre dos explosiones, captadas a través de las ondas de presión respectivas.

En trabajos preliminares [1], [2] y [3] se probó con éxito, la utilización del método expuesto en la determinación de la relación lapso-temperatura, y sobre toda en la determinación de los límites de concentración, para los primeros hidrocarburos de la serie parafínica (  $C_1$  a  $C_4$  ).

## 2.5. Objetivos del presente trabajo.-

Los objetivos a conseguir en el presente trabajo pueden dividirse en dos ramas bien diferenciadas. Por un lado, se intenta la resolución del modelo matemático de la combustión en un sistema dinámico, en el que la mezcla explosiva circula en condiciones laminares, a partir de las ecuaciones generales presentadas en el apartado 2.3.1, teniendo en cuenta el término de velocidad del gas. La intención fundamental radica en la viabilidad para extender las ecuaciones obtenidas en sistemas estáticos a sistemas con flujo. Así del análisis de las ecuaciones y de su resolución numérica se pretenderá deducir las ecuaciones de criticabilidad obtenidas en las teorías clásicas para los sistemas estáticos. Además no solamente, podrán obtenerse dichas condiciones sino que tam-

bién será factible la influencia de determinadas variables, tales como la temperatura de pared, orden de reacción global, etc, sobre los perfiles de temperatura y concentración, y por tanto la variación de aquellas condiciones sobre dichas variables.

No obstante la potenciabilidad del sistema de ecuaciones, representativo del modelo de combustión con flujo, y sobre todo la resolución del mismo, estará evidentemente limitada, no solo por los errores acumulativos, insalvables, propios de los métodos numéricos, sino también por las hipótesis simplificativas que hay que realizar para que dicha solución sea posible.

En la otra rama, la experimental, se tratará de obtener, para las mezclas estequiométricas de los combustibles n-heptano e iso-octano con aire, midiendo los lapsos de ignición a diversas temperaturas, y para distintas velocidades, las relaciones experimentales entre esas magnitudes. A partir de éstas se podrán obtener valores de las energías de activación globales del proceso, factores de frecuencia y ordenes de reacción.

El siguiente paso a realizar será la comparación cuantitativa, si es posible, entre los datos obtenidos directamente y los calculados teóricamente, y de este modo comprobar la validez de las hipótesis supuestas y del método empleado. Sin embargo la falta de datos cinéticos, lo suficientemente fidedignos, pueden no hacer posible dicha comparación cuantitativa, por lo que en su caso, se ha de efectuar la cualitativa y presentar para el reactor utilizado, los parámetros cinéticos obtenidos.

Previamente a la experimentación de obtención de condiciones de ignición será necesario obtener las condiciones optimas para llevarlas a cabo. Así serán importantes la obtención de las condiciones de fluidización optimas de la instalación, ya que de ellos dependerá el estado dinámico de la mezcla explosiva y por tanto de su comportamiento fren-

te a la ignición. También las condiciones de transferencia de calor están delimitadas por la fluidización y son por estas razones que la primera tanda de experimentos estarán dedicados a su estudio.

### 3. ANALISIS MATEMATICO DE LA AUTOIGNICION EN SISTEMAS DINAMICOS

La mayoría de los datos de ignición existentes en la bibliografía han sido evaluados para mezclas estáticas o para velocidades siempre constantes. Sin embargo en la práctica son más importantes las igniciones en sistemas con flujo, por lo que es interesante conocer la influencia del flujo sobre el fenómeno en cuestión.

Entre las reducidas referencias bibliográficas sobre el estudio de dicha influencia se pueden destacar la de Yang [52] y sobre todo la de Laszlo y col. [53]. Estos últimos obtienen experimentalmente, en el caso de una mezcla de metano y oxígeno, para distintas velocidades de flujo como parámetro, la relación entre el lapso de ignición y la temperatura.

La correlación obtenida es análoga a la ecuación (34) de Semenov para mezclas estáticas. Por tanto se muestra experimentalmente la validez de esta ecuación para los sistemas con flujo. Las constantes, de dicha ecuación, obtenidas varían ligeramente con las condiciones de flujo.

Las investigaciones teóricas efectuadas por los mismos autores llegan a obtener a partir de la ecuación de difusión (con flujo de



tapón y aproximación lineal para la velocidad de reacción), la relación existente entre el lapso de ignición y las condiciones de flujo, expresándola por

$$v = \frac{\sigma(\psi_0, T_0)}{\tau_i^2} - \frac{\omega(\psi_0, T_0)}{\tau_i} \quad (3.1)$$

o por su función inversa

$$\tau_i = \frac{-\omega + \sqrt{\omega^2 + 4\sigma v}}{2v}$$

La expresión grafica, para los datos determinados experimentalmente de  $\omega$  y  $\sigma$ , a distintas temperaturas, las ecuaciones anteriores se presenta en la figura 3.1. Se observa que para unas condiciones iniciales dadas, un aumento de velocidad, da lugar a una disminución en el lapso de ignición y viceversa.

También obtienen, si consideran que  $\omega$  y  $\sigma$  varían exponencialmente con  $T_0$ , la relación (2.34) de Semenov, corroborando de este modo sus deducciones experimentales.

### 3.1 Ecuaciones básicas. Condiciones límites.

El trabajo realizado por Laszlo y col. representa un gran paso hacia la resolución de la ignición en sistemas dinámicos, si bien el método que desarrollan, dadas las hipótesis que utilizan, no será aplicable en el caso de circulación laminar, pues en este caso la aproximación del flujo de tapón no es aceptable por el gradiente radial de temperaturas y concentraciones existentes como consecuencia del perfil parabólico de velocidades correspondiente a este régimen de circulación.

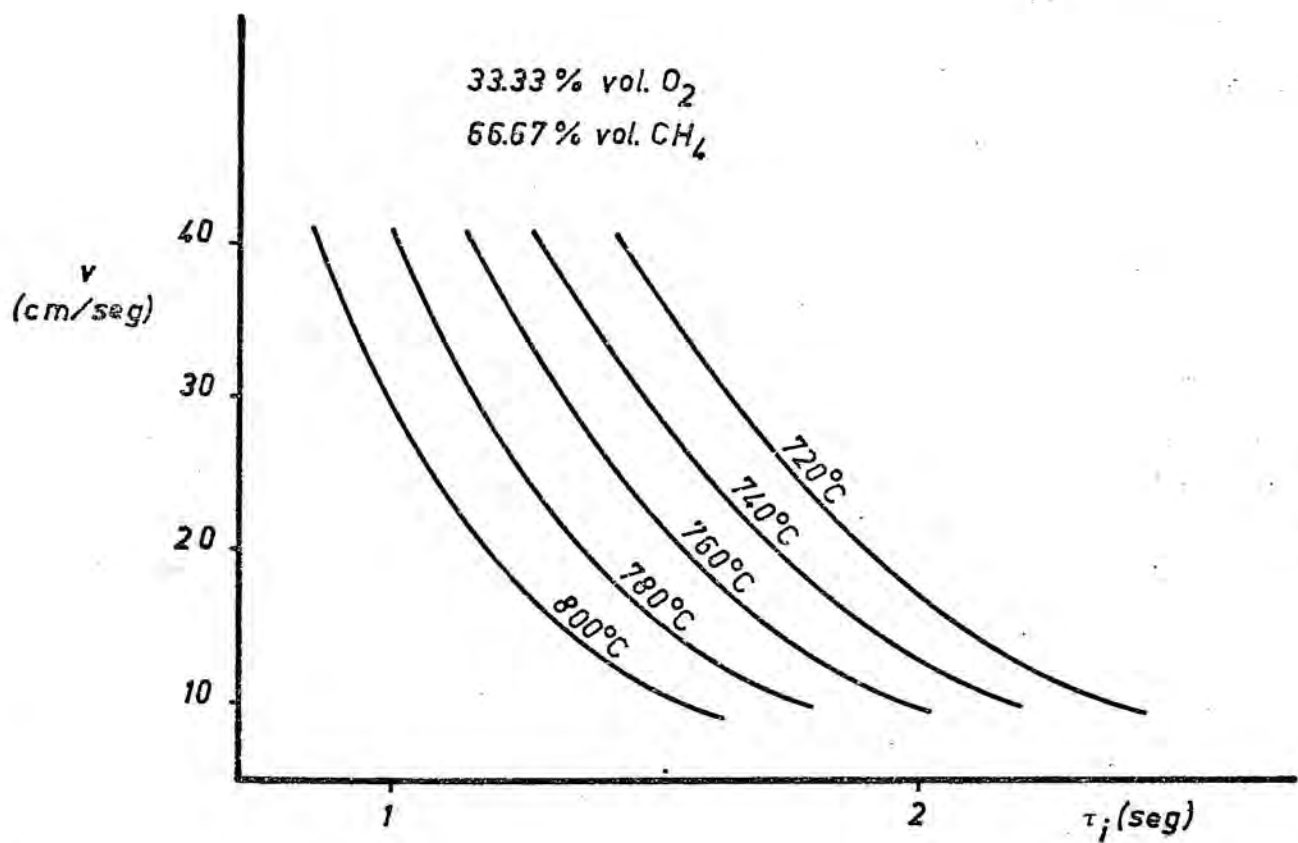


FIG. 3.1

A continuación se establecerán las ecuaciones básicas para la combustión en un reactor tubular con régimen laminar para la mezcla explosiva.

La ecuación de la conservación de la energía (2.2), fundamental de la combustión, con las siguientes hipótesis:

- a) Régimen estacionario.
- b) Conductividad térmica y capacidad calorífica constantes.
- c) Flujo incomprensible.
- d) Medio homogéneo e isótropo.
- e) La conducción de calor longitudinal es despreciable frente a la transmisión convectiva.
- f) La velocidad de reacción depende (solamente) de la temperatura y de la concentración.

y en coordenadas cilíndricas, tendrá la forma

$$\rho c_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q k c^n e^{-E/RT} \quad (3.2)$$

Si ahora se introduce el perfil de velocidades laminar se transforma en

$$\rho c_p v_{z,\text{máx}} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q k c^n e^{-E/RT} \quad (3.3)$$

Añadiendo dos nuevas hipótesis,

- g) difusión axial despreciable frente a la radial.
- h) difusividad efectiva constante.

la ecuación de difusión (2.4) se presentará del siguiente modo

$$v_{z,\text{máx}} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) + k c^n e^{-E/RT} \quad (3.4)$$

Como ya se ha indicado en apartados anteriores es más interesante

la utilización de estas ecuaciones empleando variables y parámetros adimensionales: Para las variables

$$\xi = \frac{r}{R} \quad ; \quad \theta = \frac{E}{R T_0} (T - T_0) \quad ; \quad \psi = \frac{c}{c_0}$$

$$\tau = \frac{\lambda}{\rho c_p R^2} \frac{z}{v_{z, \text{máx}}} \quad \tau' = \frac{D}{R^2} \frac{z}{v_{z, \text{máx}}}$$

y para los parámetros

$$\delta = \frac{Q E c_0^n k R^2}{\lambda R T_0^2} e^{(-E/RT_0)} \quad B = \frac{1}{\epsilon} = \frac{E c_0 Q}{\rho c_p R T_0^2}$$

Entonces las ecuaciones (3.3) y (3.4), adoptando para el término  $e^{(-E/RT)}$  la aproximación exponencial clásica, quedaran después de las simplificaciones correspondientes, del siguiente modo

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \psi^n \delta e^\theta \quad (3.5)$$

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial \psi}{\partial \tau'} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} - \psi^n \frac{\delta}{B} e^\theta \quad (3.6)$$

Las condiciones límites para las ecuaciones diferenciales anteriores son para la (3.5)

$$\text{C.L.1.} \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} (0, \tau) = 0$$

$$\text{C.L.2.} \quad \theta (1, \tau) = 0$$

$$\text{C.L.3.} \quad \theta (\xi, 0) = 0$$

y para la ecuación (3.6)

$$\text{C.L.4.} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} (0, \tau') = 0$$

$$\text{C.L.5.} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} (1, \tau') = 0$$

$$\text{C.L.6.} \quad \psi (\xi, 0) = 1$$

Estas condiciones de contorno no son únicas, ya que tanto la C.L.2 como

la C.L.5 dependen de las condiciones impuestas en la pared del reactor. Así, la C.L.2 citada corresponde a considerar la temperatura de pared  $\theta$  constante e igual a la inicial del gas. Pero haberse supuesto condiciones adiabáticas, tomando entonces la forma

$$\text{C.L. 2'} \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(1, \tau) = 0$$

Incluso podría aplicarse lo deducido en el apartado 2.3.5, expresándose entonces por

$$\text{C.L. 2''} \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(1, \tau) = -\alpha \theta$$

También la C.L.5 podría ser distinta en el caso de considerar reacción en la pared, escribiéndose entonces como

$$\text{C.L. 5'} \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi}(1, \tau) = \frac{\delta p}{2B} e^{\theta}$$

donde  $\delta p$ , es el valor del parámetro  $\delta$  determinado en la pared del reactor.

El análisis matemático del sistema de ecuaciones diferenciales no lineales simultáneas y en derivadas parciales muestra que no es posible hallar una solución analítica del mismo teniéndose que recurrir a los métodos numéricos.

Aisladamente es posible resolver cada una de las ecuaciones, analítica y numéricamente la (3.6) y sólo numéricamente la 3.5. Los datos obtenidos en estos casos se utilizarán en la comprobación de resultados con los obtenidos en casos extremos del modelo global.

El modelo matemático propuesto es bastante generalizado ya que - aparte de introducción al modelo clásico, (teoría estacionaria y no estacionaria) del término de flujo, se ha agregado también la ecuación de

difusión del combustible con lo que simultáneamente se irá efectuando la corrección por consumición del mismo. Las soluciones proporcionarán los perfiles de temperatura y concentración en el reactor. La ignición se producirá cuando sea imposible establecer el perfil de temperaturas por aparecer una brusca discontinuidad en el mismo.

### 3.2. Resolución numérica

El método numérico escogido, despues de consultar la bibliografía, es el de diferencias finitas descrito por Jenson y Jeffreys [54]. Proponen dos variantes del mismo:

#### A) Método de etapas sucesivas.

Se considera la región de las variables independientes parcelada por un enrejado de rectas perpendiculares y paralelas, tal y como se muestra en las figuras 3.2 y 3.3. Dada la simetria del reactor solo sera necesario calcular numéricamente el espaciado existente entre el eje del cilindro y la pared. Se adicionan dos lineas de puntos paraleas al eje y a la pared, esta última ficticia, por necesitarse en el cálculo de los puntos en dichos lugares.

A un punto cualquiera del enrejado  $(i, j)$  le corresponderán unas ordenadas

$$\begin{aligned} r &= j \Delta r \\ \xi &= (i - 2) \Delta \xi \end{aligned}$$

La línea de puntos del eje tiene un valor constante  $i=2$  y la pared  $i=Y_M-1$ , siendo  $Y_M$  el número máximo de particiones  $\Delta \xi$  que se realizan. Antes de pasar a escribir las ecuaciones de diferencias correspondientes a las diferenciales es necesario hacer una nueva consideración que facilite el cálculo sin introducir apreciables desviaciones en el mismo. Se trata de tomar iguales las coordenadas adimensionales  $r$  y  $r'$ . Esta hipótesis es viable si se comparan las expresiones que definen ambas coordenadas. Ambas coinciden si se acepta que la difusión térmica de la mezcla



FIG. 3.2

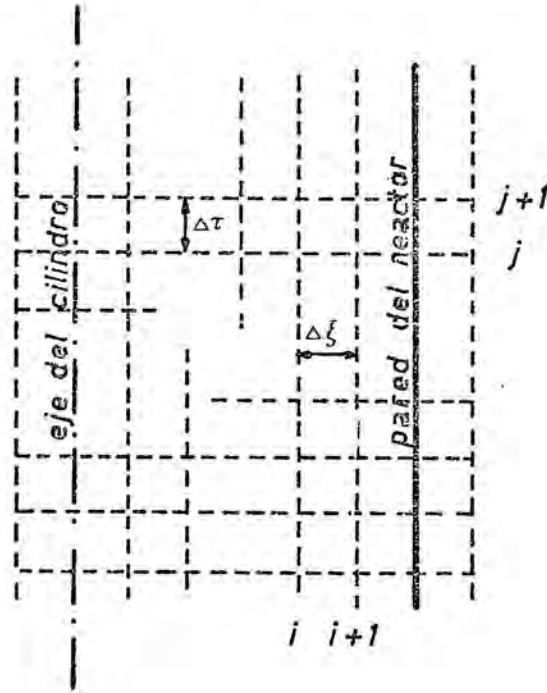


FIG. 3.3

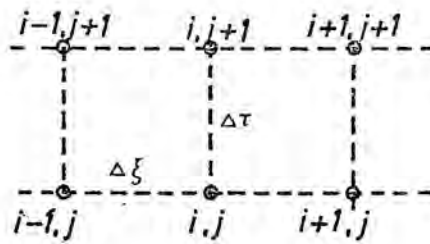


FIG. 3.4

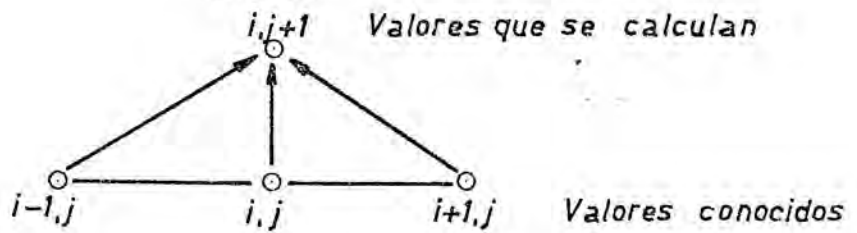
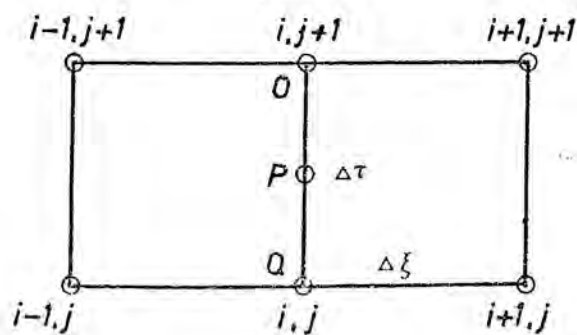


FIG. 3.5



$\alpha = \lambda / c_p \rho$  coincide con el coeficiente de difusión.

1) Ecuaciones de diferencias para el balance de energía.

El método a emplear requiere previamente el paso del sistema de ecuaciones diferenciales a un sistema de ecuaciones equivalente en diferencias finitas.

Para ello, la derivada de la temperatura adimensional  $\theta$  respecto a  $\tau$  expresada en términos que sólo es correcta para diferencias de primer orden (Teorema de Taylor)

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j}}{\Delta \tau} \quad (3.7)$$

y las expresiones de las derivadas respecto a  $\xi$  correctas para diferencias de segundo orden serán

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\theta_{i+1,j} - \theta_{i-1,j}}{2 \Delta \xi} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} = \frac{\theta_{i+1,j} + \theta_{i-1,j} - 2 \theta_{i,j}}{\Delta \xi^2} \quad (3.9)$$

Sustituyendo en la ecuación (3.5) y definiendo el coeficiente  $M(i)$  por

$$M(i) = \frac{\Delta \tau}{[1 - (i-2)^2 \Delta \xi^2] \Delta \xi^2} \quad (3.10)$$

se obtiene, después de ordenar y simplificar

$$\begin{aligned} \theta_{i,j+1} = & M(i) \left[ 1 + \frac{1}{2(i-2)} \right] \theta_{i+1,j} + \left[ 1 - 2M(i) \right] \theta_{i,j} + M(i) \left[ 1 - \frac{1}{2(i-2)} \right] \theta_{i-1,j} + \\ & + M(i) \Delta \xi^2 \psi_{i,j}'' \delta \theta_{i,j} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ahora bien para el valor  $i=2$ , correspondiente al eje del reactor, dos de los coeficientes de la ecuación (3.11) tienden a infinito, por lo que, es necesario obtener otra ecuación para dicho eje. Además la C.L.1 muestra una indeterminación en la ecuación diferencial. Para resolver estos términos se utiliza la regla de L'Hôpital

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2}$$

de este modo la ecuación diferencial para el eje ( $\xi=0$ ) será

$$(1 - \xi^2) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \psi^n \delta e^\theta \quad (3.12)$$

y su ecuación equivalente en diferencias finitas ( $i=2$ )

$$\theta_{2,j+1} = 2M(2)\theta_{3,j} + 2M(2)\theta_{1,j} + [1 - 4M(2)]\theta_{2,j} + M(2)\Delta\xi^2 \delta \psi_{2,j}^n e^{\theta_{2,j}} \quad (3.13)$$

Si se expresa la C.L.1 en forma de diferencias finitas se obtiene,

$$\theta_{3,j} = \theta_{1,j}$$

con lo que la ecuación (3.13) quedará en la forma,

$$\theta_{2,j+1} = 4M(2)\theta_{3,j} + [1 - 4M(2)]\theta_{2,j} + M(2)\Delta\xi^2 \delta \psi_{2,j}^n e^{\theta_{2,j}} \quad (3.14)$$

Las condiciones límites C.L.2 y C.L.3 tendrán ahora las formas

$$\theta_{YM-1,j} = 0 \quad j=1, \dots, N \quad (3.15)$$

$$\theta_{i,j} = 0 \quad i=1, \dots, YM \quad (3.16)$$

2) Ecuaciones de diferencias para el balance de materias.

Siguiendo un proceso análogo se llega a deducir las ecuaciones de diferencias para el balance de materias. Así para el eje, con la condición límite C.L.4

$$\psi_{1,j} = \psi_{3,j}$$

presenta la siguiente forma,

$$\psi_{2,j+1} = 4M(2)\psi_{3,j} + [1 - 4M(2)]\psi_{2,j} - M(2)\Delta\xi^2 \psi_{2,j}^n \frac{\delta}{B} e^{\theta_{2,j}} \quad (3.17)$$

La ecuación diferencial en la pared que se obtiene de (3.6) con  $\xi=1$  es

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=1} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{\xi=1} - \psi^n \frac{\delta}{B} e^\theta = 0 \quad (3.18)$$

que con C.L.5 se transforma en

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}\right)_{\xi=1} = \psi^n \frac{\delta}{B} e^\theta \quad (3.19)$$

y su equivalente en diferencias finitas (teniendo en cuenta que  $\psi_{YM-2} = \psi_{YM}$  pues  $\frac{\partial \psi}{\partial \xi} = 0$ ) y que  $i=YM-1$  sera

$$2 \psi_{YM-2,j} - 2 \psi_{YM-1,j} - \Delta \xi^2 \psi_{YM-1,j}^n \frac{\delta}{B} e^{\theta_{YM-1,j}} = 0 \quad (3.20)$$

Para los restantes puntos comprendidos entre el eje y la pared se tiene

$$\begin{aligned} \psi_{i,j+1} = M(i) \left[ 1 + \frac{1}{2(i-2)} \right] \psi_{i+1,j} + [1 - 2M(i)] \psi_{i,j} + M(i) \left[ 1 - \frac{1}{2(i-2)} \right] \psi_{i-1,j} \\ - M(i) \Delta \xi^2 \psi_{i,j}^n \frac{\delta}{B} e^{\theta_{i,j}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Finalmente la C.L.6 en diferencias finitas es

$$\psi_{i,1} = 1 \quad i = 1, \dots, YM \quad (3.22)$$

El coeficiente  $M(i)$  se denomina módulo de la ecuación y su valor determina la estabilidad y convergencia del método. Existen fórmulas para determinar que métodos son estables y convergentes, véase Lapidus [55]. Un criterio sencillo y a la vez eficaz para que el método sea estable y convergente es hacer que todos los coeficientes de las ecuaciones deducidas sean positivos. Deducimos  $M \leq 0.25$ . Como el valor de  $M$  viene dado por la ecuación (3.10) deberán elegirse los incrementos  $(\Delta \xi, \Delta \tau)$  de modo que el valor  $M$  no sobrepase el de 0.25. En el caso -

de tomar cinco divisiones en el radio adimensional se tiene

$$\Delta \xi = 0,2$$

$$\Delta \tau = 0,0036$$

El proceso de cálculo siguiendo el método anterior es el siguiente: Los valores de entrada por  $\theta_i$  y  $\psi_i$  son iguales entre si (para todo  $i$ ) y sus valores vienen dados por los C.L. 3 y C.L. 6; a partir de estos datos se calculan los correspondientes al primer piso o etapa de cálculo. Primeramente las concentraciones con las temperaturas de entrada y luego las temperaturas con las concentraciones recién determinadas. Con estas temperaturas se recalculan de nuevo las concentraciones y con estas de nuevo las temperaturas. Este proceso iterativo termina cuando no hay diferencias entre dos cálculos consecutivos, de concentraciones y temperaturas. El proceso de pasar de los valores finales obtenidos en una etapa a los iniciales de la siguiente se esquematiza en la siguiente figura 3.4.

Los puntos comprendidos entre el eje y la pared se calculan a partir de tres valores inmediatos del piso inferior con las ecuaciones (3.11) y (3.21). Para el eje solo se requieren dos valores de la etapa anterior y las ecuaciones (3.13) y (3.17). El valor de  $\theta$  en la pared viene dado directamente por C.L.2 y el de  $\psi$  requiere un proceso iterativo para determinar su valor a partir de la ecuación (3.20).

El proceso se da por terminado cuando una de las variables alcanza el valor deseado.

En general más bien que la obtención del perfil de temperatura y concentraciones adimensionales interesa el valor medio de estas variables en una sección del reactor. Se calculan por las ecuaciones

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 (1 - \xi^2) 2\pi \xi \theta(\xi, \tau) d\xi}{\int_0^1 (1 - \xi^2) 2\pi \xi d\xi} = 4 \int_0^1 (1 - \xi^2) \xi \theta(\xi, \tau) d\xi \quad (3.23)$$

$$\bar{\psi} = 4 \int_0^1 (1 - \xi^2) \xi \psi(\xi, \tau) d\xi \quad (3.24)$$

integrales que se calculan numéricamente por el método de Gauss.

### B) Método iterativo (Crank-Nicolson)

El método de etapas sucesivas, descrito anteriormente es de poca precisión, ya que se ha sustituido las derivadas respecto a  $\tau$  por una ecuación de diferencias, que solo es correcta para diferencias de primer orden, mientras que las demás derivadas se representan correctamente para diferencias de segundo orden. Por tanto para obtener datos más precisos, se necesita que <sup>aquellas</sup> sean correctas para terminos de segundo orden. Para ello se dispone el enrejado de la región de las variables independientes del modo siguiente. (véase figura 3.5).

Si sustituimos la ecuación diferencial por una de diferencias válida en el punto P, en vez del punto Q, se tendrá un mejoramiento del método, ya que las derivadas respecto a  $\tau$  en el punto P, serán correctas para diferencias de segundo orden.

#### 1) Aplicación al balance de energía.

Entonces tomando una media aritmética de las expresiones de diferencias finitas para las derivadas respecto a  $\xi$  en los puntos P y Q la ecuación (3.11) en la siguiente ecuación de diferencias finitas correcta para diferencias de segundo orden

$$\begin{aligned} & \frac{M(i)}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2(i-2)} \right] (\theta_{i+1,j+1} + \theta_{i+1,j}) + \frac{M(i)}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2(i-2)} \right] (\theta_{i-1,j+1} + \theta_{i-1,j}) + \\ & + [1-M(i)] \theta_{i,j} - [1+M(i)] \theta_{i,j+1} + \frac{M(i) \delta \Delta \xi^2}{2} (\psi_{i,j+1}^n e^{\theta_{i,j+1}} + \psi_{i,j}^n e^{\theta_{i,j}}) = 0 \end{aligned} \quad (3.25)$$

La ecuación (3.14) para el eje quedará ahora en la forma



$$2 M(2) (\theta_{3,j} + \theta_{3,j+1}) + [1 - 2 M(2)] \theta_{2,j} [1 + 2 M(2)] \theta_{2,j+1} + \frac{M(2) \delta \Delta \xi^2}{2} (\psi_{2,j+1}^n e^{\theta_{2,j+1}} + \psi_{2,j}^n e^{\theta_{2,j}}) = 0 \quad (3.26)$$

Las ecuaciones (3.15) y (3.16) siguen siendo válidas.

## 2) Aplicación al balance de materias.

La ecuación de diferencias, para los puntos comprendidos entre el eje y la pared, con todos los términos desarrollados en diferencias de segundo orden es:

$$\frac{M(i)}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2(i-2)} \right] (\psi_{i+1,j} + \psi_{i+1,j+1}) + \frac{M(i)}{2} \left[ 1 - \frac{1}{2(i-2)} \right] (\psi_{i-1,j} + \psi_{i-1,j+1}) + \psi_{i,j} [1 - M(i)] - \psi_{i,j+1} [1 + M(i)] - \frac{M(i) \delta \Delta \xi^2}{2 B} (\psi_{i,j}^n e^{\theta_{i,j}} + \psi_{i,j+1}^n e^{\theta_{i,j+1}}) = 0 \quad (3.27)$$

Para los puntos pertenecientes al eje del reactor se aplica la expresión

$$2 M(2) (\psi_{3,j} + \psi_{3,j+1}) + [1 - 2 M(2)] \psi_{2,j} - [1 + 2 M(2)] \psi_{2,j+1} - M(2) \frac{\delta \Delta \xi^2}{B} \frac{(\psi_{2,j+1}^n e^{\theta_{2,j+1}} + \psi_{2,j}^n e^{\theta_{2,j}})}{2} = 0 \quad (3.28)$$

Las restantes ecuaciones (3.20) y (3.21) siguen siendo válidas.

El empleo de las ecuaciones (3.25), (3.26), (3.27) y (3.28) darán resultados más precisos que si solo se emplearan la (3.11), (3.14), (3.17) y (3.21). El proceso de cálculo es más largo, ya que los valores de  $\theta$  y  $\psi$  no se obtienen ahora de una forma directa sino que implican la resolución de una ecuación, como ocurría en la (3.20), pero los resultados son más precisos. El proceso de cálculo es similar al de las etapas sucesivas, con la diferencia, además de las ecuaciones empleadas, de que el empleo de las ecuaciones (3.25), (3.26), (3.27) y (3.28) precisan el conocimiento de unos valores de partida para iniciar el proceso iterativo (Newton-

Raphson) que conduce a la solución de la ecuación. Estos datos de partida pueden ser los calculados por el método de etapas sucesivas. Por tanto la combinación de ambos métodos es el utilizado para la resolución del sistema de ecuaciones planteado.

La marcha seguida en la ejecución de los cálculos así como el listado del programa por ordenador del método expuesto se encuentran en el apéndice (8.3)

#### 4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental utilizado en la presente investigación es en líneas generales el utilizado en un trabajo previo realizado en este Departamento por Torra [3], por lo que no será necesario su descripción de una manera exhaustiva. Una visión resumida haciendo hincapié en las modificaciones introducidas se realiza siguiendo las siguientes secciones:

- Reactor y lechos
- Calefacción
- Control y registro
- Medida y regulación de caudales
- Detector y contador de explosiones

En la fig 4.1 se encuentra una vista general de la instalación.

##### 4.1 Reactor y lechos

El reactor es de tipo tubular de cuarzo, de diámetro interior 2,4 a 2,5 cm. y exterior 2,8 a 3 cm., protegido por una delgada camisa de acero. A su vez tubo de cuarzo y camisa, están inmensos concentricamente en otro de mayor diámetro, 25 cm., también de acero. En las figuras 4.2 y 4.3 se observan el tubo de cuarzo sin camisa, y el tubo de acero externo (carcasa).

La entrada de combustible y comburente tiene lugar por la parte



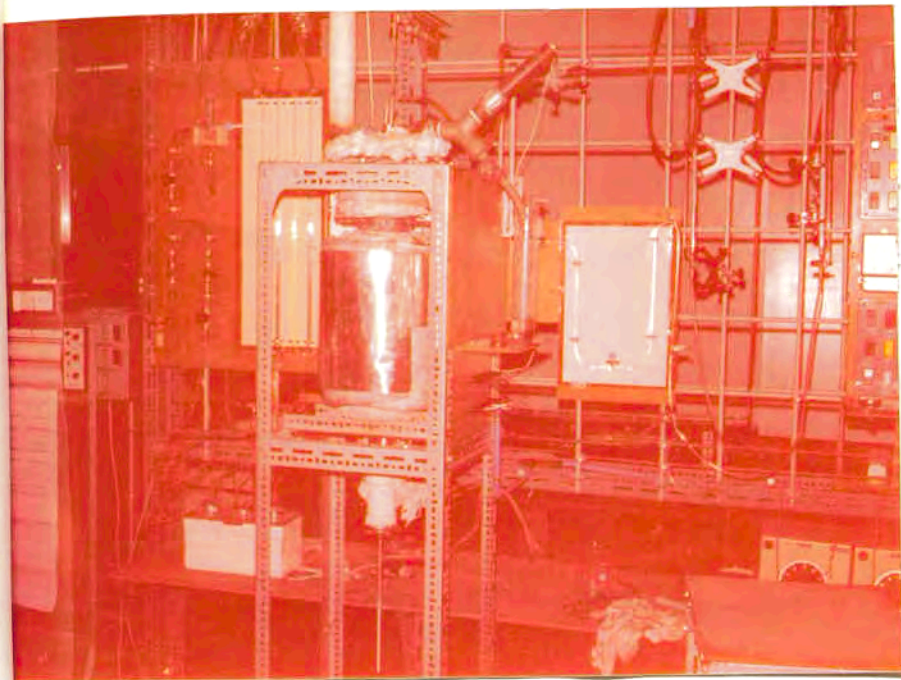


FIG. 4.1

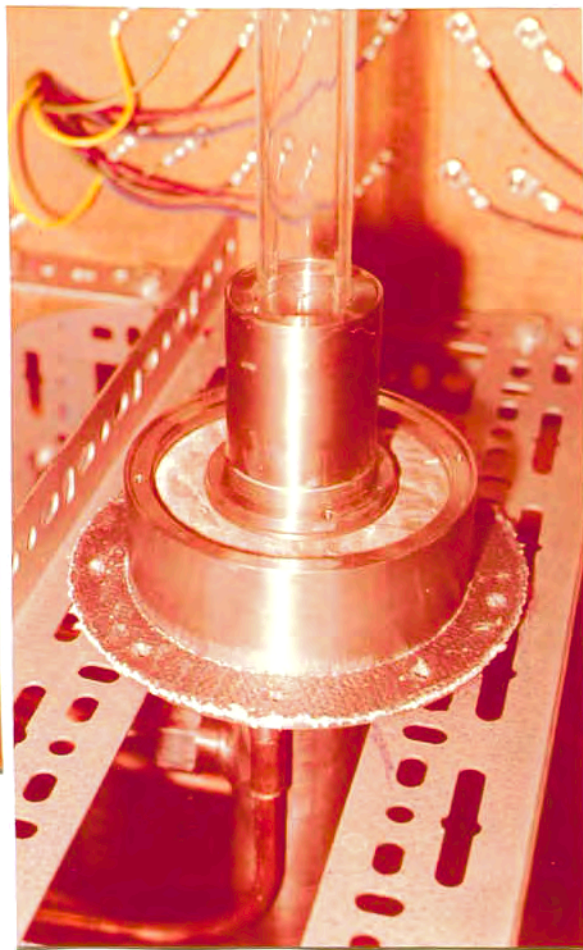


FIG. 4.2



FIG. 4.3

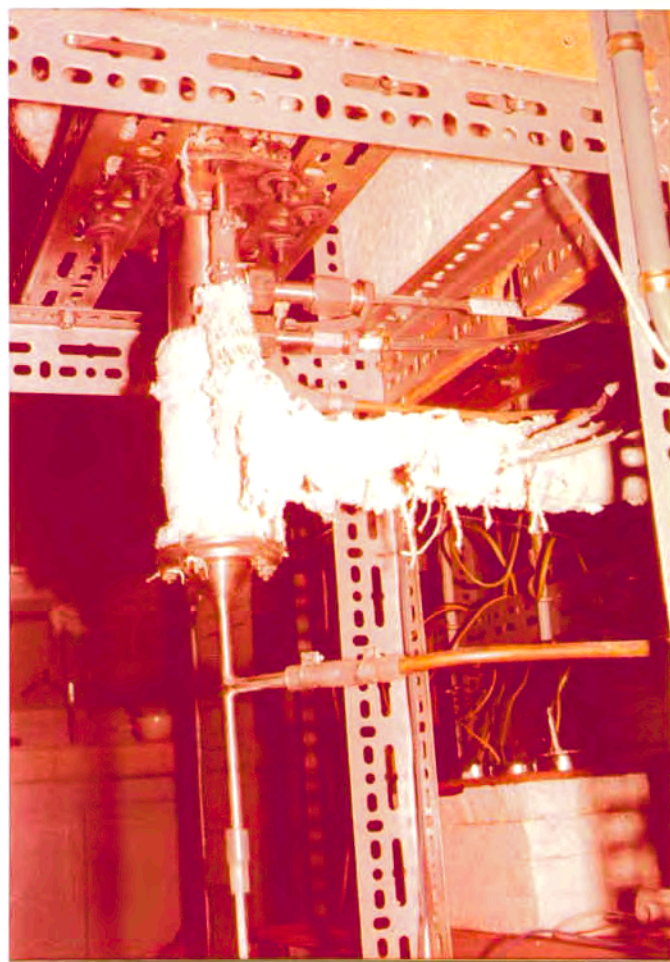


FIG. 4.4

inferior del reactor. Los detalles de las conexiones se presentan en la fig. 4.4.

La llegada de combustible líquido se realiza por medio de un capilar de vidrio de 15 cm. de longitud. La evaporación del mismo se produce en un corto tubo de acero (20 cm) vertical, fig 4.4, relleno de anillos Raschig de acero inoxidable hasta alcanzar la entrada de líquido y después, con una capa, de unos 3 cm. de anillos Raschig de porcelana, para evitar un calentamiento previo excesivo del combustible por radiación desde la parte superior, inmediata del reactor. El flujo de aire (comburente) facilita la evaporación. La instalación de dos termómetros permite conocer las temperaturas de entrada del combustible y de la cámara adyacente al reactor. El calentamiento de esta zona se produce por conducción desde la zona superior del reactor, aunque se dispone de una resistencia de plaza alrededor del tubo de acero, conectados con uno de los termómetros y un relé eléctrico para ayudar a la evaporación en caso necesario.

A la parte superior del reactor, fig. 4.5, de forma troncocónica invertida, que evita el arrastre de partículas del relleno, se ajusta una tapadera provista de tres orificios, aparte de la salida central; dos son salidas de aire del lecho externo y el tercero permite la introducción de un termopar que indica la temperatura del mismo. La abertura central da salida a los gases de combustión. La pieza que ajusta con esta abertura actúa de junta con la parte superior del tubo de cuarzo y permite la colocación de un segundo termopar, que medirá la temperatura del reactor, y una toma de presión.

Dos son los lechos de partículas sólidas presentes en el reactor. El interno, en el tubo de cuarzo, constituido por partículas de sílice natural, de diámetros comprendidos entre 0.16 y 0.25 mm. purificada por ebullición con HgIconc. El segundo se encuentra rodeando la camisa protectora del cuarzo, contiene las resistencias eléctricas y permite mantener, de una manera uniforme, la temperatura en la pared





FIG. 4.5

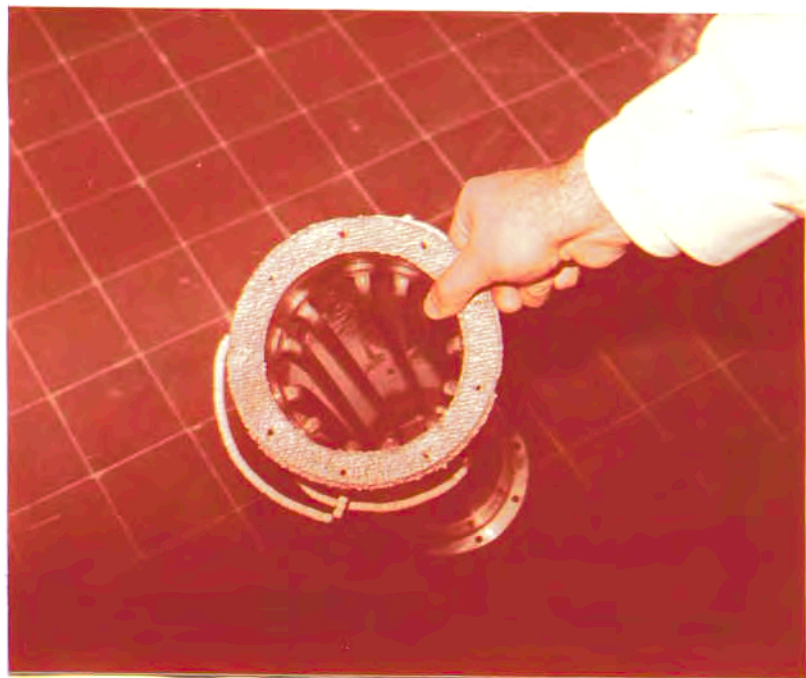


FIG. 4.6

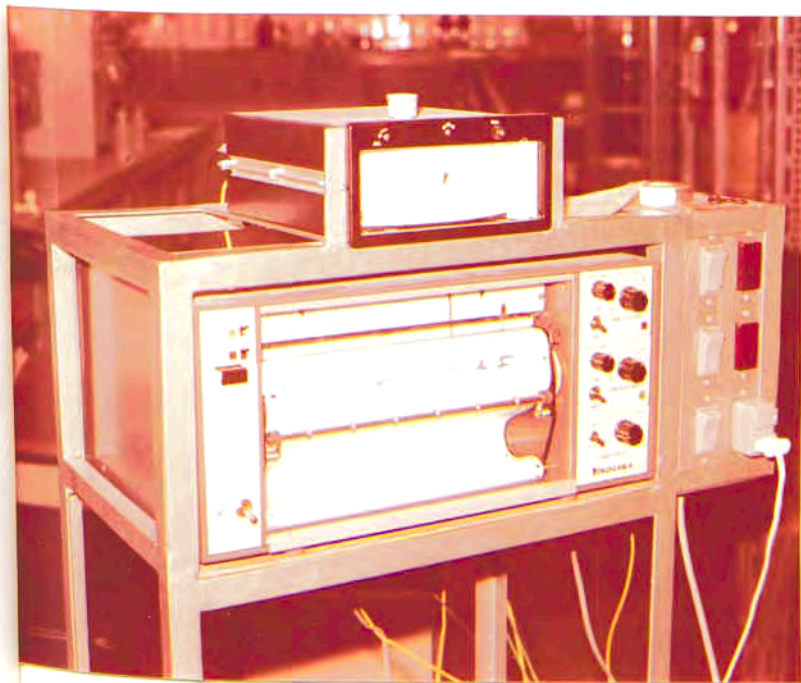


FIG. 4.7

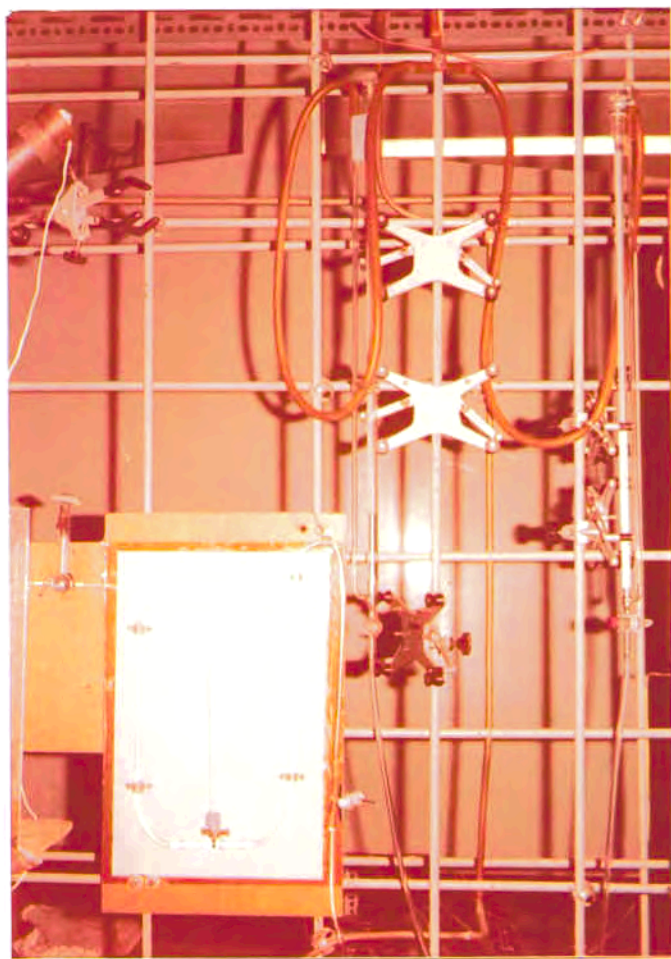


FIG. 4.8



del tubo de cuarzo y en el lecho interno. El relleno de este lecho son partículas de sílice natural de diámetros comprendidos entre 0.20 y 0.50 mm.

#### 4.2 Calefacción

El sistema calefactor está constituido por seis resistencias conectadas en serie, tres a tres, con una potencia de 1.500 W. a 220 voltios cada trío. Uno de los tríos está controlado de forma que se desconecte o conecte según alcance o no una temperatura prefijada.

La distribución de las resistencias en la carcasa puede observarse en la fig. 4.6.

#### 4.3 Control y registro

El control de la temperatura en el lecho interno, la más importante de todas, se asegura mediante un controlador-indicador de temperaturas, Ultrakust, tipo 5572 A, este toma la medida de un elemento sensible, termopar NiCr-Ni, situado en el seno del lecho interno lo más cerca posible de su nivel superior. Las variaciones de F.E.M. del termopar se traduce en desviaciones de la aguja de un galvanómetro. Esta aguja actúa, mediante un dispositivo mecánico, en un sentido u otro sobre un contacto que conecta a desconecta un trío de resistencias, según que el valor medido de la temperatura sea inferior o superior a uno predeterminado.

El registro de temperaturas, se efectúa mediante un registrador YEU-3047, de dos plumas (una para cada lecho), que permite apreciar y registrar las temperaturas y variaciones de éstas que corresponden al experimento en cuestión, indicando si se realiza a temperatura constante, imprescindible para el buen resultado del experimento, o si aún no se ha alcanzado el régimen óptimo de temperatura de trabajo (trazados

curvos y oscilantes). En la fig. 4.7 se observan el controlador-indicador y el registrador.

#### 4.4 Medida y regulación de caudales

La regulación del caudal de comburente (aire atmosférico) se realiza mediante válvulas de aguja, de paso muy fino. La medida de este caudal se efectúa mediante medidores de tipo diafragma y manómetro diferencial, descrito en trabajos anteriores [2].

El sistema de alimentación, fig. 4.8, del combustible líquido consiste en: a) una bureta equipada de un dispositivo que la hace actuar como "Frasco de Mariotte"; b) un microrotámetro en cuya entrada se ha situado un capilar de vidrio para uniformizar el caudal; c) un dispositivo de purga para eliminar burbujas; d) una llave de paso y, finalmente el capilar de vidrio que penetra en el reactor. La medición cuantitativa se realiza entre el nivel inicial y final de la bureta, siendo la finalidad del microrotámetro instalado pre-establecer un caudal determinado, dentro de unos márgenes razonables y observar la constancia del mismo.

#### 4.5 Detector y contador de explosiones

Los impulsos de presión producidos por las explosiones son captados por un auricular de imán permanente. La señal que éste emite se eleva al nivel necesario para efectuar el disparo de un relé, por un amplificador adecuado. Los impulsos electrónicos correspondientes a los contactos del relé, se envían a un segundo amplificador, y accionan un contador de impulsos digital, que efectúa el recuento de las explosiones.

La regulación y puesta a punto del sistema de conteo se reali-

za graduando los amplificadores de modo que el contador no dé más señales que las explosiones producidas, ni deje de contar alguna de ellas. La comprobación se efectúa por medio de un manómetro diferencial, de rama abierta conectado a la salida del reactor. El número de oscilaciones, que se corresponderá con el de explosiones de una manera precisa, debe coincidir con el número registrado en el contador. En el caso contrario es necesario sensibilizar o desensibilizar, según convenga los amplificadores.

## 5. EXPERIMENTACION

El estudio de la parte experimental se ha realizado en dos etapas: Planificación y métodos experimentales propiamente dichos. Cada una de estas etapas se ha interpretado separadamente.

### 5.1 Planificación

Se comienza por clasificar las variables a tener en cuenta, en dos grupos:

- A) Variables independientes, sobre las que cabe actuar en la experimentación, y
- B) Variables dependientes del grupo anterior

#### A) Variables independientes

##### A1) Modificables

- Combustible
- Caudal total de la mezcla  
(número de veces el mínimo de fluidización)
- Temperatura

##### A2) No modificables

- Comburente
- Naturaleza de la pared del reactor
- Composición de la mezcla
- Diámetro reactor
- Diámetro partículas relleno

B) Dependientes

- Caudal mínimo fluidización
- Llapso de ignición
- Altura lecho interno

Considerando el cuadro anterior se planifica el trabajo experimental a realizar, de acuerdo con la siguiente disposición:

- 0. Experimentos previos.
- 0.I Calibrado de los dispositivos de medida de caudales.
  - 0.1.1. Calibrado de microrrotámetro.
  - 0.1.2. Calibrados de los diafragmas medidores del caudal de combustible.
- 0.2 Experimentos de fluidización.
  - 0.2.1. Determinación de la velocidad mínima de fluidización (lecho interno)
  - 0.2.2. Influencia de la altura de lecho fijo sobre la velocidad mínima de fluidización.
  - 0.2.3. Determinación de la velocidad mínima de fluidización del lecho externo.
  - 0.2.4. Transferencia de calor entre los lechos fluidizados.
- 0.3 Experimentos de funcionamiento.
  - 0.3.1. Determinación de la altura óptima de lecho fluidizado.
  - 0.3.2. Influencia de la concentración de combustible.

Los experimentos destinados a determinar la relación entre el lapso de ignición y temperatura van señalados con las siguientes cifras:

1ª cifra

Indica la naturaleza del combustible. La relación entre los números empleados y combustibles es:

1. n-heptano puro
2. isooctano puro
3. 80 % vol. isooctano y 20 % n-heptano
4. 60 % isooctano, 40 % n-heptano
5. 40 % isooctano, 60 % n-heptano
6. 20 % isooctano, 80 % n-heptano

#### 2ª cifra

2,3, ...,7 según el número de veces la velocidad mínima de fluidización.

#### 3ª cifra

1,2,3, ....., según que el experimento se realice por primera vez sea un duplicado, o se repita por tercera vez.

#### 4ª cifra

1,2 ó 3, indica el orden de experimento, a distintas temperaturas, dentro de una serie dada.

Para la realización de los experimentos se prepararon unos estadillos, vease apéndice 8.8 en los que constan: a) datos generales; b) plan del experimento (con las lecturas de los valores reales de los parámetros y variables dependientes); d) resultados (concentraciones, velocidad, temperaturas del lecho y lapsos de ignición) En el mismo apéndice se encuentra el cálculo completo de un experimento.

Los combustibles utilizados son: a) n-heptano puro, b) isooctano puro (2.2.4-trimetil-pentano); c) mezclas de los dos hidrocarburos anteriores (analizadas cromatográficamente)

Como comburente se utiliza aire atmosférico, previamente comprimido, secado y purificado. Las propiedades físicas, así como los análisis efectuados, junto con otros detalles se encuentran en los apéndices



8.6 y 8.7.

## 5.2 Métodos experimentales

### 5.2.1. Calibrados

Para realizar los calibrados de los diafragmas y del microrotámetro se siguió la técnica habitual. En el apéndice 8.1 se encuentran los procedimientos experimentales y los resultados obtenidos.

### 5.2.2 Experimentos fluidización

También aquí se siguió la técnica habitual en este tipo de ensayos. Los procedimientos experimentales, resultados, comparación con datos teóricos se indican en el apéndice 8.2.

### 5.2.3 Experimentos funcionamiento

La técnica seguida para determinar la influencia de la altura de lecho fluidizado sobre el precalentamiento de la mezcla explosiva es, en realidad, la llevada a cabo para determinar la relación lapso de ignición-temperatura, pero a diversos tiempos de residencia (distintas alturas de lecho fluidizado) manteniendo constante el caudal (cuatro veces el mínimo de fluidización).

Análogamente los experimentos para determinar la relación lapso-concentración son semejantes a los que se describirán para la relación lapso-temperatura. Se elige una temperatura de trabajo cercana a aquella que produce un lapso de 0.5 seg. y se va modificando la concentración de combustible, según valores predeterminados, hasta que se produce la extinción de las explosiones ( $\tau_1 = \infty$ ). Alcanzada ésta se procede a realizar más medidas por rastreo realizando variaciones de concentración alrededor del valor para el que han cesado las explosiones. Las variaciones citadas son pequeñas y por ello se fija el caudal de comburente, componente mayoritario, y se varia el de combustible, toman-

do nota de las medidas correspondientes.

#### 5.2.4. Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura.

La puesta en marcha de un experimento se inicia conectando y comunicando a las resistencias la potencia suficiente, de forma que se alcance una temperatura próxima a la prevista. Una vez conseguida se da paso al combustible. El paso de comburente se conecta al mismo tiempo que las resistencias a fin de evitar sobrecalentamientos en la rejilla y soporte del lecho interno. Al iniciarse las explosiones se observa una elevación de la temperatura que se ira estabilizando paulatinamente. Lograda la estabilización se procede a realizar el experimento.

En el apéndice 8.8 se describe detalladamente la mecánica del experimento y los cálculos de los resultados.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

### 6.1 Resultados obtenidos por ordenador

Tal como se ha indicado en la sección 2.5 y en el capítulo 3., uno de los objetivos que se persiguen es obtener las condiciones críticas en sistemas dinámicos, así como los perfiles de temperatura y concentración, por la resolución numérica del modelo matemático previamente desarrollado.

En el apéndice 8.4 se encuentra el listado del programa para ordenador. Se exponen unas notas explicativas acerca de los datos, parámetros y variables utilizados en el mismo. En realidad existen dos versiones del programa, diferenciándose tan solo en la escritura de los resultados, por lo que el organigrama y listado expuestos en el citado apéndice son representativos de ambas versiones, no siendo preciso repeticiones innecesarias por el número reducido de sentencias que los diferencia.

Resumiendo algunos de los datos que se deben entrar en el programa, sea por la propia confección del método numérico o como dato de los parámetros empleados, son:  $Y_M$ , puntos en que se ha parcelado el reactor en sentido radial (véase sección 3.2) normalmente igual a 8, lo que equivale a una división en 5 partes del radio;  $N_{MAX}$ , número de intervalos en que se ha dividido el reactor en sentido longitudinal,

de 200 a 2.000; VIN, que corresponde al valor de  $\Delta\tau = 0.00025$ , excepto en los casos límites (que se comentarán en la próxima sección); los límites de error en la iteración de Crank-Nicolson y en la de Newton-Raphson son iguales a  $10^{-4}$ ; la concentración adimensional inicial CHIO igual a 1. en toda la sección; FP, temperatura adimensional en la pared, generalmente igual a 0.0; ENE, orden global de la reacción química (0, 1 ó 2).

La información anterior es válida para las dos versiones del programa, si bien en algún caso especial son precisas determinadas modificaciones (en cuyo caso se indicarán oportunamente). Cuando no se indique nada deberá suponerse que los datos de entrada son los mencionados anteriormente, o bien que su valor carece de importancia en el caso concreto.

#### 6.1.1 Comparación de los resultados numéricos obtenidos con los de otros autores.

La comparación de los resultados numéricos obtenidos con el modelo completo, ecuaciones (3.5) y (3.6), junto con las condiciones límites indicadas (sección 3.1), frente a los resultados obtenidos por otros autores no ha sido posible por la ausencia de los mismos en la bibliografía consultada. Sin embargo si es factible la comparación cuando las ecuaciones se consideran independientes una de la otra.

La comprobación de los resultados obtenidos por la integración numérica solamente de (3.5), ecuación del balance de energía, es decir sin considerar la consumición de reactantes, se ha llevado a cabo en un trabajo previo de este Departamento, debido a Torra [3] .

Por otro lado, los resultados obtenidos con la ecuación (3.6) que equivale al modelo isoterma que, se corresponden a los hallados en el programa general con el valor del parámetro  $\delta$  igual a cero, se pueden contrastar con los de Cleland y Wilhelm [56] , para la reacción de primer orden, y con los de Vignes y Trambouze [57] , para la de segundo or.

den. La presentación de los resultados se ha efectuado indicando los valores medios de la concentración adimensional,  $\bar{\psi}$ , según los citados autores y los obtenidos en el presente trabajo, y se encuentra en las tablas 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4, para una serie de valores  $\frac{\delta}{B}$ .

Tabla 6.1 Reacción primer orden y  $\frac{\delta}{B} = 1$

Valores de $\frac{\delta\tau}{B}$	Valores de $\bar{\psi}$ según el trabajo de Cleland y Wilhelm	Valores de $\bar{\psi}$ calculados por el presente trabajo
0.01	0.9808	0.9796
0.1	0.8211	0.8185
0.3	0.5544	0.5515
0.5	0.3741	0.3717

Tabla 6.2 Reacción de primer orden y  $\delta/B = 10$

Valores de $\frac{\delta\tau}{B}$	Valores de $\bar{\psi}$ según el trabajo de Cleland y Wilhelm	Valores de $\bar{\psi}$ calculados por el presente trabajo
0.01	0.8251	0.8221
0.5	0.4033	0.4012
1.0	0.1709	0.1711
2.0	0.0316	0.0319

Tabla 6.3 Reacción de segundo orden y  $\delta/B = 1$

Valores de $\frac{\delta\tau}{B}$	Valores de $\bar{\psi}$ según el trabajo de Vignes y Trambouze	Valores de $\bar{\psi}$ calculados en el presente trabajo
0.01	0.981	0.980
0.2	0.722	0.718
0.3	0.633	0.629
0.5	0.508	0.504

Tabla 6.4 Reacción de segundo orden y  $\delta/B = 10$ 

Valores de $\frac{\delta\tau}{B}$	Valores de $\psi$ según el trabajo de Vignes y Trambouze	Valores de $\psi$ calculados en el presente trabajo
0.2	0.734	0.734
0.5	0.530	0.525
1.0	0.36	0.357
2.0	0.218	0.215

El empleo del producto  $\frac{\delta\tau}{B}$  se ha revelado como más adecuado que la simple utilización de  $\tau$ . En efecto,  $\tau$  contiene a la difusividad en el denominador lo que convierte a esta variable en poco apropiada para representar la dimensión longitudinal. En cambio, de las ecuaciones (2.10) y (2.39):

$$\frac{\delta\tau}{B} = K c_0^{n-1} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right) \frac{z}{V_{z, \text{máx}}} \quad (6.1)$$

de donde se deduce que  $\delta\tau/B$  es proporcional al tiempo de residencia, siendo además la constante que lo multiplica proporcional a la velocidad de reacción en las condiciones de la base.

Del exámen de los resultados expuestos en las tablas 6.1, 6.2, 6.3, y 6.4 se desprende que la concordancia, entre los obtenidos por los citados autores y los del presente trabajo, es excelente, dentro de los límites de error con que se trabaja (interpolación e integración numérica por los métodos de Gauss, errores del método de diferencias, etc.). Con todo ésto se prueba el buen funcionamiento del programa en el caso considerado de  $\delta = 0$ .

6.1.2. Comprobación del programa por comparación con los resultados (seudoanalíticos) que se obtienen en los casos límites.

Se presentarán primero y por separado los casos límites en la ecuación de conservación de la energía y en la difusión, para pasar poste-



riormente a las ecuaciones analíticas obtenidas para los casos comunes, en los que las dos ecuaciones son simultáneas.

A) En la ecuación de conservación de la energía.

1) Conductividad nula ( $\lambda=0$ ). La ecuación (3.3) se reduce a

$$\rho c_p v_z \frac{dT}{dz} = QK c^n e^{-E/RT}$$

e introduciendo variables adimensionales (empleando el método de expansión del exponente) se obtiene

$$(1 - \xi^2) \frac{d\theta}{d\tau} = \psi^n \delta e^\theta$$

cuya integración proporciona

$$\theta = - \left[ \ln \left( 1 - \frac{\delta}{1 - \xi^2} \int_0^\tau \psi^n d\tau \right) \right] \quad (6.2)$$

La determinación de  $\theta(\xi)$  correspondiente a un  $\tau$  dado precisa conocer como varia  $\psi$  con  $\tau$ , y evaluar entonces la integral que aparece en el segundo miembro.

En el caso de que  $\psi$  no dependiera de  $\tau$  la ecuación se transforma en

$$\theta = - \ln \left( 1 - \frac{\psi^n \delta \tau}{1 - \xi^2} \right) \quad (6.3)$$

2) Conductividad infinita ( $\lambda = \infty$ ). Realizando un balance de energía alrededor de un elemento de reactor comprendido entre  $\xi=0$  y  $\xi=1$ , y para una altura  $dz$ , se deduce la relación

$$- n R^2 \frac{Vz \cdot \text{máx}}{2} \rho c_p \frac{dT}{dz} + \pi R^2 Q K c^n e^{-E/RT} = 0$$

que con las habituales variables y parámetros adimensionales se convierte en

$$\frac{1}{2} \frac{d\theta}{d\tau} = \psi^n \delta e^\theta$$

que integrándola da

$$\theta = - \left[ 1/n - 1 - 2\delta \int_0^\tau \psi^n d\tau \right] \quad (6.4)$$

B) En la ecuación de difusión

1) Difusividad nula ( $D = 0$ ). La ecuación (3.4) se reduce a

$$v_{z, \text{máx}} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{dc}{dz} = -Kc^n e^{-E/RT}$$

que en variables adimensionales toma la forma siguiente

$$(1 - \xi^2) \frac{d\psi}{d\tau} = - \frac{\delta}{B} \psi^n e^\theta \quad (6.5)$$

La integración se realiza por caminos distintos según el valor de  $n$ .

Cuando  $n = 1$

$$\psi(\xi) = e^{- \frac{\delta}{B(1-\xi^2)} \int_0^\tau e^\theta d\tau} \quad (6.6)$$

para  $n \neq 1$  se llega a

$$\psi(\xi) = \left[ 1 - (1-n) \frac{\delta}{B(1-\xi^2)} \int_0^\tau e^\theta d\tau \right]^{1/1-n} \quad (6.7)$$

Cuando  $\theta$  no varia con  $\tau$  se reducen a

$$\psi = e^{- \frac{e^\theta \delta \tau}{B(1-\xi^2)}} \quad (n = 1) \quad (6.8)$$

$$\psi = \left[ 1 - (1-n) \frac{e^\theta \delta \tau}{B(1-\xi^2)} \right]^{1/1-n} \quad (n \neq 1) \quad (6.9)$$

Difusividad infinita ( $D = \infty$ ). Reglizando un balance materias alrededor de un elemento de reactor comprendido entre  $\xi = 0$  y  $\xi = 1$ , y para una altura  $dz$ , se deduce la relación

$$\frac{v_{z, \text{máx}}}{2} R^2 \frac{dc}{dz} = -Kc^n R^2 e^{-E/RT}$$

que en forma adimensional se convierte en

$$\frac{1}{2} \frac{d\psi}{d\tau} = -\psi^n \frac{\delta}{B} e^\theta$$

cuya integración conduce a

$$\psi = e^{-2 \frac{\delta}{B} \int_0^\tau e^\theta d\tau} \quad \text{para } n = 1 \quad (6.10)$$

y

$$\psi = \left[ 1 - 2(1-n) \frac{\delta}{B} \int_0^\tau e^\theta d\tau \right]^{1/1-n} \quad (n \neq 1) \quad (6.11)$$

Si  $\theta$  no depende de  $\tau$  adoptan la siguiente forma

$$\psi = e^{-2 \frac{e^\theta \delta \tau}{B}} \quad (6.12)$$

$$\psi = 1 - 2(1-n) e^\theta \frac{\delta}{B} \tau \quad (6.13)$$

C) Conductividad y difusividad infinitas ( $D = \infty$ ,  $\delta = \infty$ ). La combinación de ecuaciones formado por (6.4) y (6.10),

$$\theta = -\ln \left[ 1 - 2 \frac{\delta}{B} \int_0^\tau \psi^n d\tau \right] \quad (6.4)$$

$$\psi = e^{-2 \frac{\delta}{B} \int_0^\tau e^\theta d\tau} \quad (6.10)$$

Los valores de  $\bar{\theta}$  e  $\bar{\psi}$  medios en una sección se determinan empleando las relaciones (3.23) y (3.24).

Analogamente se precisa conocer  $\int \psi d\tau$  y  $\int e^\theta d\tau$ , pero como "a priori" no es posible saber las funciones de  $\psi$  y  $\theta$  respecto a  $\tau$ , la integración deberá realizarse numéricamente a partir de los datos proporcionados por el programa. Estos valores serán utilizados posteriormente, en las ecuaciones (6.4) y (6.10) para comparar valores y observar la fidelidad del programa del siguiente modo: el programa presenta

unas tablas de valores de  $\psi$  e  $\theta$  para diversos  $\tau$  ( $\tau = N \Delta\tau$ )

$\tau$	$\psi$	$\theta$
$\tau_1$	$\psi_1$	$\theta_1$
$\tau_2$	$\psi_2$	$\theta_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\tau_m$	$\psi_m$	$\theta_m$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\tau_n$	$\psi_n$	$\theta_n$

entonces para un  $\tau_m$  dado se calculan  $\int \psi d\tau$  numéricamente y se sustituyen los valores hallados en la ecuación analítica, obteniéndose el valor de  $\bar{\theta}_m$  sendo-analítico, que se compara con el valor  $\bar{\theta}_m$  calculado por el programa. Se procede igualmente con  $\psi$ . Pequeñas discrepancias confirmarán el buen funcionamiento del programa desarrollado.

La similitud se obtiene en el programa haciendo  $\delta \rightarrow 0$  y  $\tau \rightarrow \infty$

D) Conductividad y difusividad nulas ( $D=0, \lambda=0$ ). El sistema que resulta para  $n=1$  es

$$\theta(\xi) = -n \left[ 1 - \frac{\delta}{1-\xi^2} \int_0^\tau \psi d\tau \right] \quad (6.2)$$

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\delta}{B(1-\xi^2)} \int_0^\tau e^{\theta} d\tau} \quad (6.6)$$

La operatoria es análoga a la del caso anterior, correspondiendo al similitud en el programa por  $\delta \rightarrow \infty$  y  $\tau \rightarrow 0$

De acuerdo con el procedimiento indicado en los párrafos C) y D) se ha efectuado la integración numérica mediante la regla de Gauss, y en algunos casos con la de los trapecios, en las ecuaciones (3.23) y (3.24), previa sustitución de las expresiones analíticas correspondientes a los párrafos C) y D), para diversos valores de los productos  $\delta$  y  $\delta\tau/B$ .

Por otro lado se encontraron los valores de  $\bar{\theta}$  y  $\bar{\psi}$  correspondientes, mediante el programa. Ambos tipos de resultados están expuestos

en la tabla 6.5.

Tabla 6.5 Reacción de primer orden

	$\delta$	$\delta\tau$	$\frac{\delta\tau}{B}$	Valor	Valor	Valor	Valor
				$\theta$ seudo- analítico	$\theta$ calculado programa	$\phi$ seudo- analítico	$\phi$ calculado programa
Conductividad y	100	0.05	0.005	0.08313	0.08310	0.95120	0.95091
	$10^3$	0.05	0.005	0.08361	0.08359	0.95158	0.95107
Difusividad nulas	$10^3$	0.005	0.0005	0.00803	0.00803	0.95917	0.95919
	$10^4$	0.05	0.005	0.08428	0.08406	0.95913	0.95911
	$10^4$	0.05	0.005	0.08323	0.08387	0.95794	0.95794
Conductividad y Difusividad infinitas	0.0125	$10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-6}$	0.000048	0.00004	1.	1.

La comparación entre los dos tipos de resultados pone en evidencia la buena ejecución del cálculo por el método de diferencias empleado.

La concordancia entre los resultados es excelente en el caso D), si se tiene en cuenta que muchos de los datos obtenidos en el programa requieren dos integraciones numéricas. No ha sido posible la comparación para valores de  $\delta$  superiores a  $10^{-4}$ , por la aparición de la discontinuidad característica del modelo matemático, incluso para valores de  $\tau$  muy pequeños ( $< 10^{-5}$ ).

Los resultados obtenidos en el programa correspondientes al apartado c) presentan discrepancias con los analíticos, sobre todo para valores de  $\tau$  elevados, surgiendo problemas de inestabilidad y de no convergencia en el método de diferencias utilizado ( $\Delta\tau$  no debe ser superior a 0.0036). Además tiene gran influencia, en el sentido de producir la citada discrepancia, la condición límite empleada en la pared, lo cual ya se había encontrado en el trabajo realizado en este Departamento por Torra [3] sobre el párrafo A). Al aumentar la variable adimensional longitudinal el peso de dicha condición también aumenta,

por defecto, las diferencias entre los resultados por ordenador y los pseudoanalíticos.

También se puede añadir que cuanto mayor es el parámetro B mayor es la concordancia entre los dos tipos resultados.

### 6.1.3 Influencia de la temperatura de pared en el parámetro crítico en un sistema dinámico.

En el caso de reacción química de orden cero ( $n=0$ ) se ha resuelto el modelo matemático para distintos valores de la condición de contorno en la pared,  $Q_1.2$ , normalmente igual a cero, con el fin de obtener el valor crítico de  $\delta$ , que haga imposible la distribución estacionaria de temperaturas.

En la tabla 6.6 se encuentran los valores de  $\delta_{cr}$  determinados, para distintos valores de la temperatura adimensional en la pared,  $\theta_p$ .

Tabla 6.6

Valores de $\theta_p$	Valores de $\delta_{cr}$ calculados por el programa
- 0.7	4.00
- 0.5	3.28
- 0.3	2.68
- 0.1	2.20
0.0	2.00
0.1	1.80
0.5	1.21
0.7	0.99
0.9	0.81

Los datos se han ajustado, por mínimos cuadrados, a una función de tipo exponencial resultando la expresión



$$\delta_{cr} = 1.991 e^{-0.997 \theta_p} \quad (6.14)$$

siendo - 1.000 el coeficiente de correlación.

Se observa que la expresión obtenida es idéntica a la (2.36) encontrada en la teoría estacionaria, englobando el valor clásico de 2 para el parámetro crítico, cuando el valor de la temperatura adimensional en la pared es 0.

#### 6.1.4 Influencia de la consumición de reactantes

Siguiendo lo reseñado en el apartado 2.3.6, en el presente se estudia la influencia de la consumición de reactantes, por resolución numérica del modelo matemático planteado, con distintos valores del parámetro característico  $B$  y varios ordenes de reacción.

La presentación de los resultados hallados por el programa se realiza en dos formas: una gráfica, en la que se han trazado perfiles de temperaturas y concentraciones, para diversos valores de la variable  $\tau$  y de los parámetros  $\delta$ ,  $B$  y  $n$ , cuya observación permite obtener deducciones cualitativas acerca de la influencia de dichos parámetros. La otra forma es numérica, encaminada a obtener los valores de  $\delta$  y  $B$  críticos, comparándolos, posteriormente, con los obtenidos por las expresiones del apartado 2.3.6.

En las figuras 6.1 y 6.2 se presentan los perfiles de temperatura, para valores de  $B \geq 100$  (influencia de la consumición despreciable) y orden de reacción la unidad. En la primera se observa la tendencia hacia una distribución estacionaria, no produciéndose la ignición del sistema. Este comportamiento es perfectamente característico para aquellos valores de  $\delta$  inferiores al crítico ( $\delta_{cr} = 2$ ; cuando no influye la consumición), como ocurre en este caso  $\delta = 1$ . Contrariamente en la figura 6.2, manteniendo todos los parámetros iguales excepto el valor de  $\delta$ , que ahora es superior al crítico, se destaca con una clara diferencia de los perfiles obtenidos con los anteriores (figura 6.1). En -

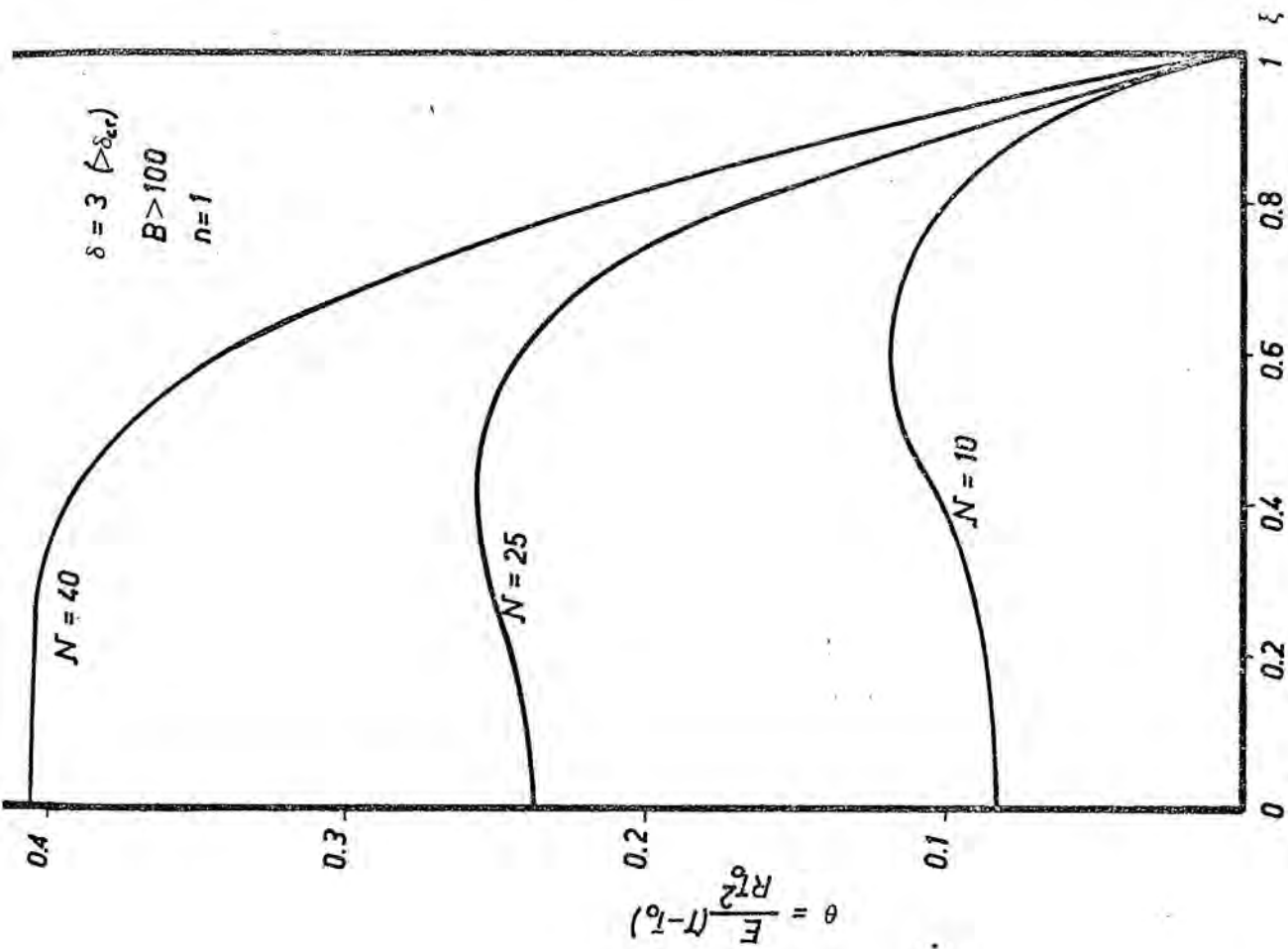


FIG. 6.2

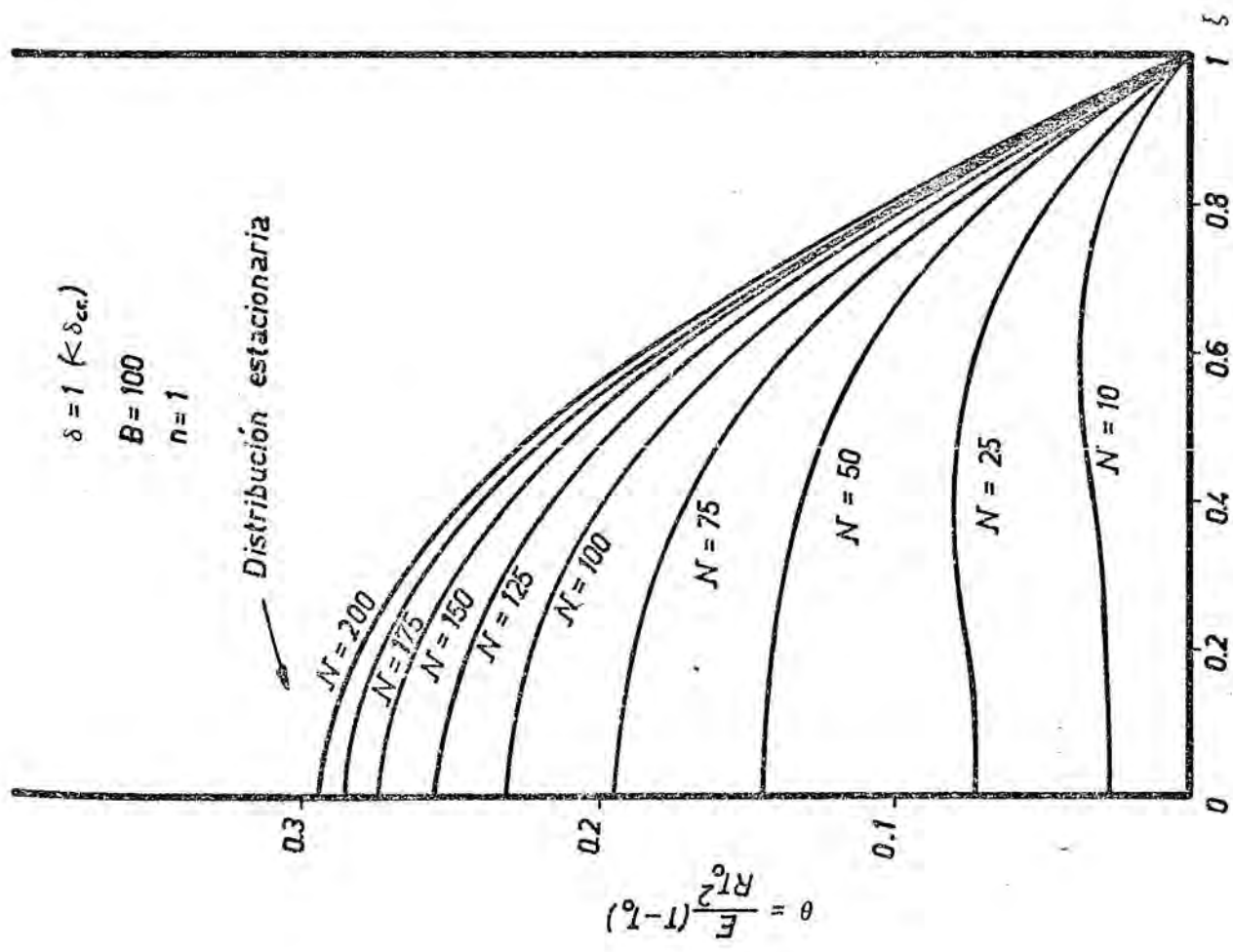


FIG. 6.1

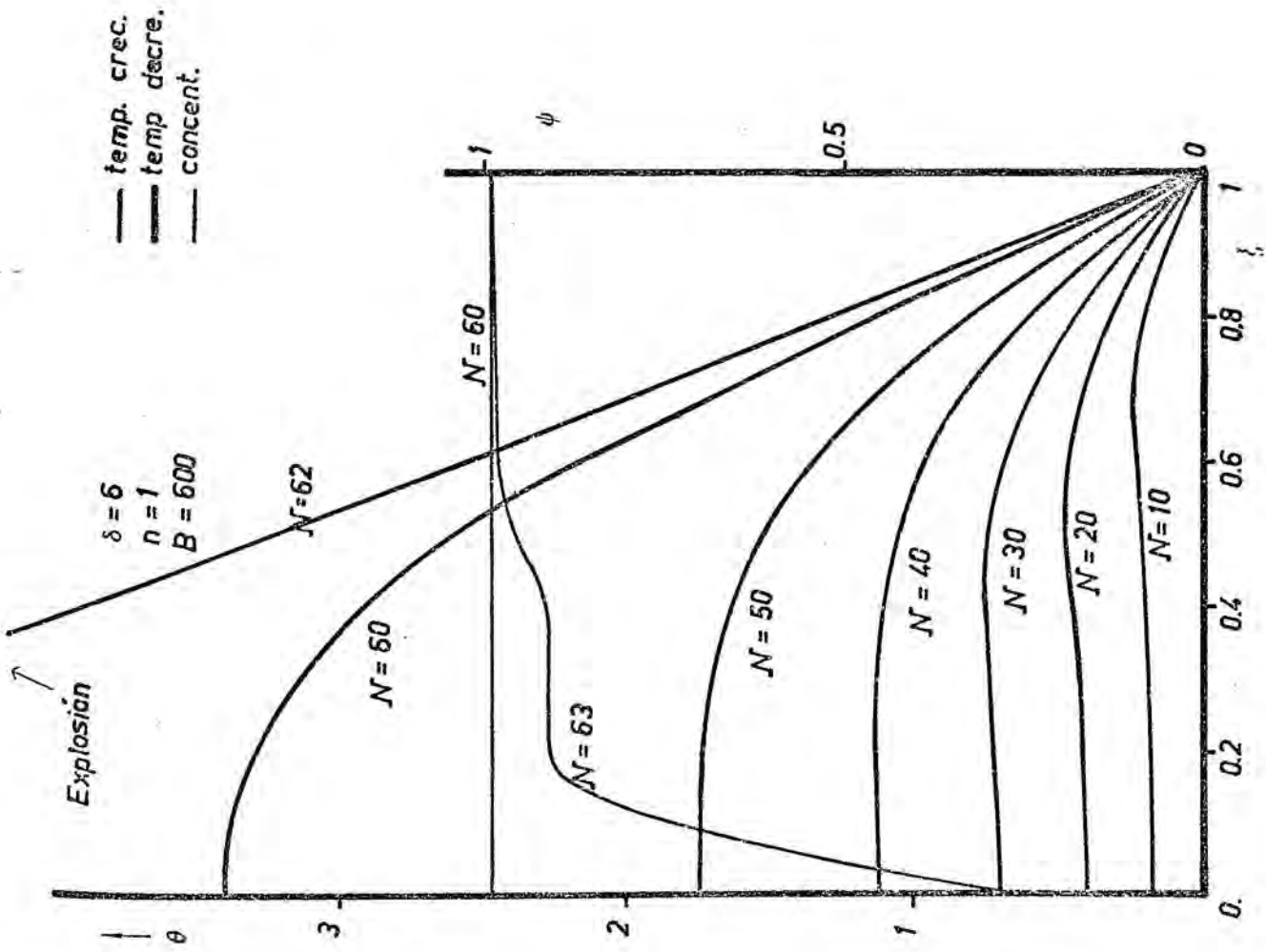


FIG. 6.3

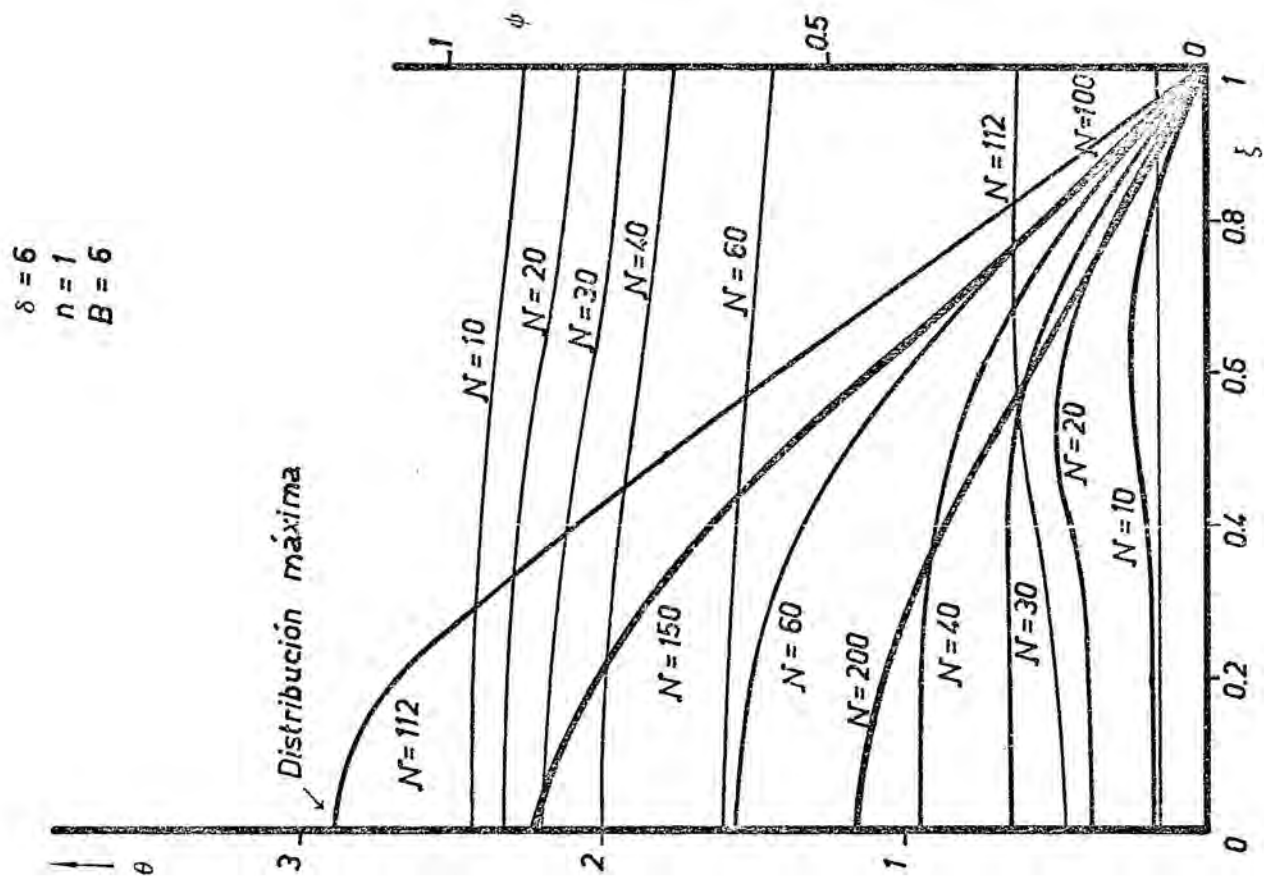


FIG. 6.4

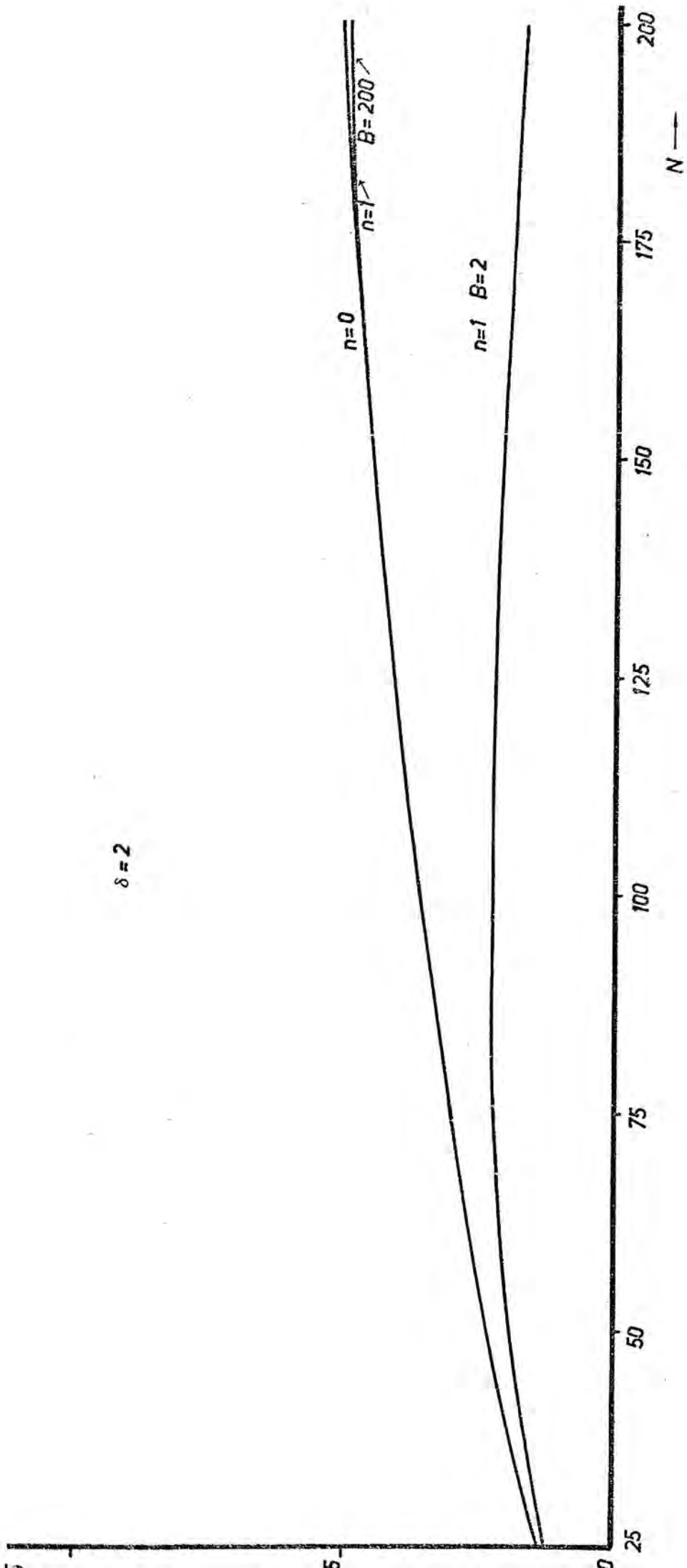


FIG 6.5

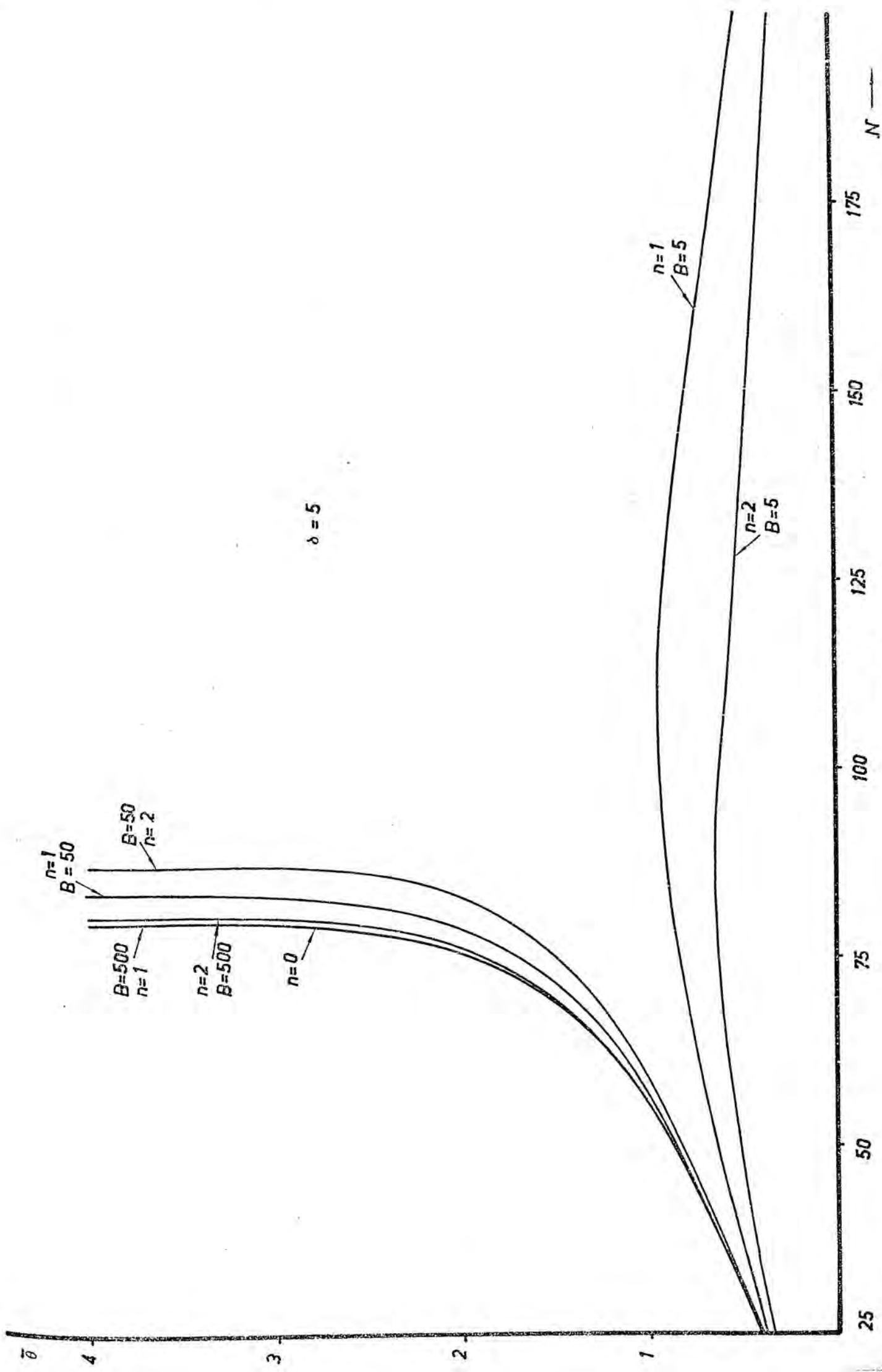


FIG 5.6

$B > 10^3$

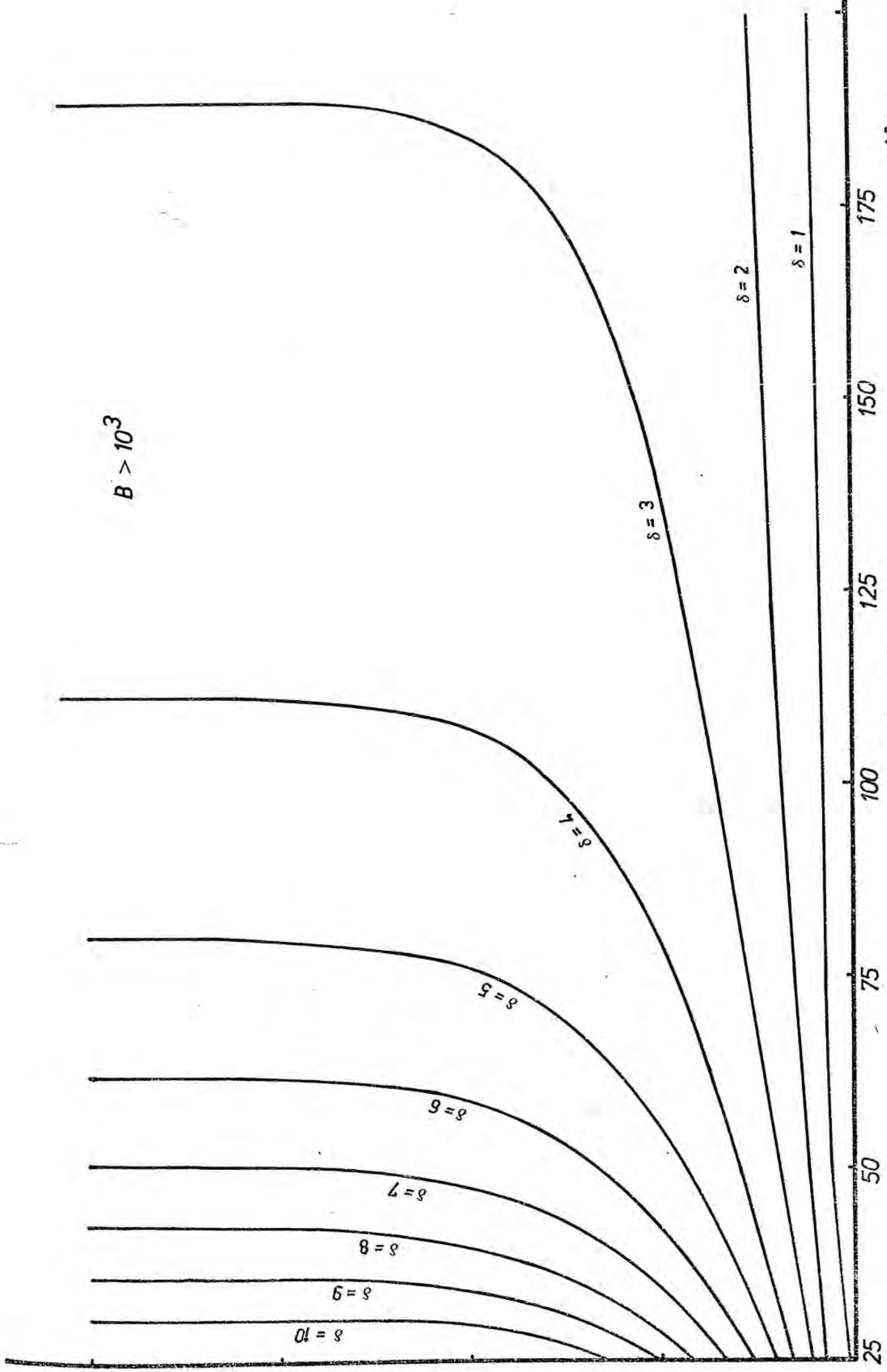


FIG. 6.7  $\tau = N \cdot 0.0025$

$N$



este caso se producirá la ignición del sistema.

En las figuras 6.3 y 6.4 se presentan los perfiles de temperatura y concentración, para iguales valores de  $\delta$  y distintos valores de  $B$ . En la primera se alcanza la ignición, observándose una elevación brusca de la temperatura, y simultáneamente un descenso acentuado en la concentración. En la segunda figura no hay ignición, la temperatura aumenta inicialmente, alcanza un valor máximo (en  $\tau = 0.0025 \cdot 112$ ), para luego descender como consecuencia de la consumición de los reactantes, que en este caso sí se presenta como de gran influencia. Hay que resaltar que para valores de  $B$ . bajos (inferiores a 100) el valor de  $\delta_{cr}$  es superior al valor que tiene cuando la consumición no es influyente.

En las figuras 6.5 y 6.6 se presenta la variación de la temperatura media adimensional,  $\bar{\theta}$ , en una sección del reactor, en función de la coordinada adimensional longitudinal,  $\tau$ . En la figura 6.5, (el parámetro  $\delta$  se toma igual a 2), se observa la influencia del orden de reacción y del parámetro  $B$ . Cuanto mayor es el orden y menor es el valor de  $B$ , más acentuada es la influencia de la consumición en las temperaturas calculadas, en el sentido de aminorar e incluso eliminar la tendencia a la explosión (valores de  $B < 10$ ), requiriéndose en el caso viable mayores períodos de inducción ( $\tau$  más prolongados en el reactor).

En la figura 6.7 se encuentra, análogamente, la variación de la temperatura media,  $\bar{\theta}$ , frente a  $\tau$ , para distintos valores de  $\delta$ . Se han tomado valores de  $B$  lo suficientemente elevados ( $B > 10^{-3}$ ) de modo que su influencia y consecuentemente el orden de reacción, sea prácticamente nula. De la observación de las curvas obtenidas se pone de manifiesto la existencia del valor crítico de  $\delta$ , entre  $\delta = 2$  y  $\delta = 3$ . También se observa la disminución de la influencia del parámetro  $\delta$ , y por tanto <sup>de</sup> la temperatura (dada su relación según la ecuación (2.10)), a medida que su valor aumenta.

Como complemento a la anterior figura y de mucho mayor interés es

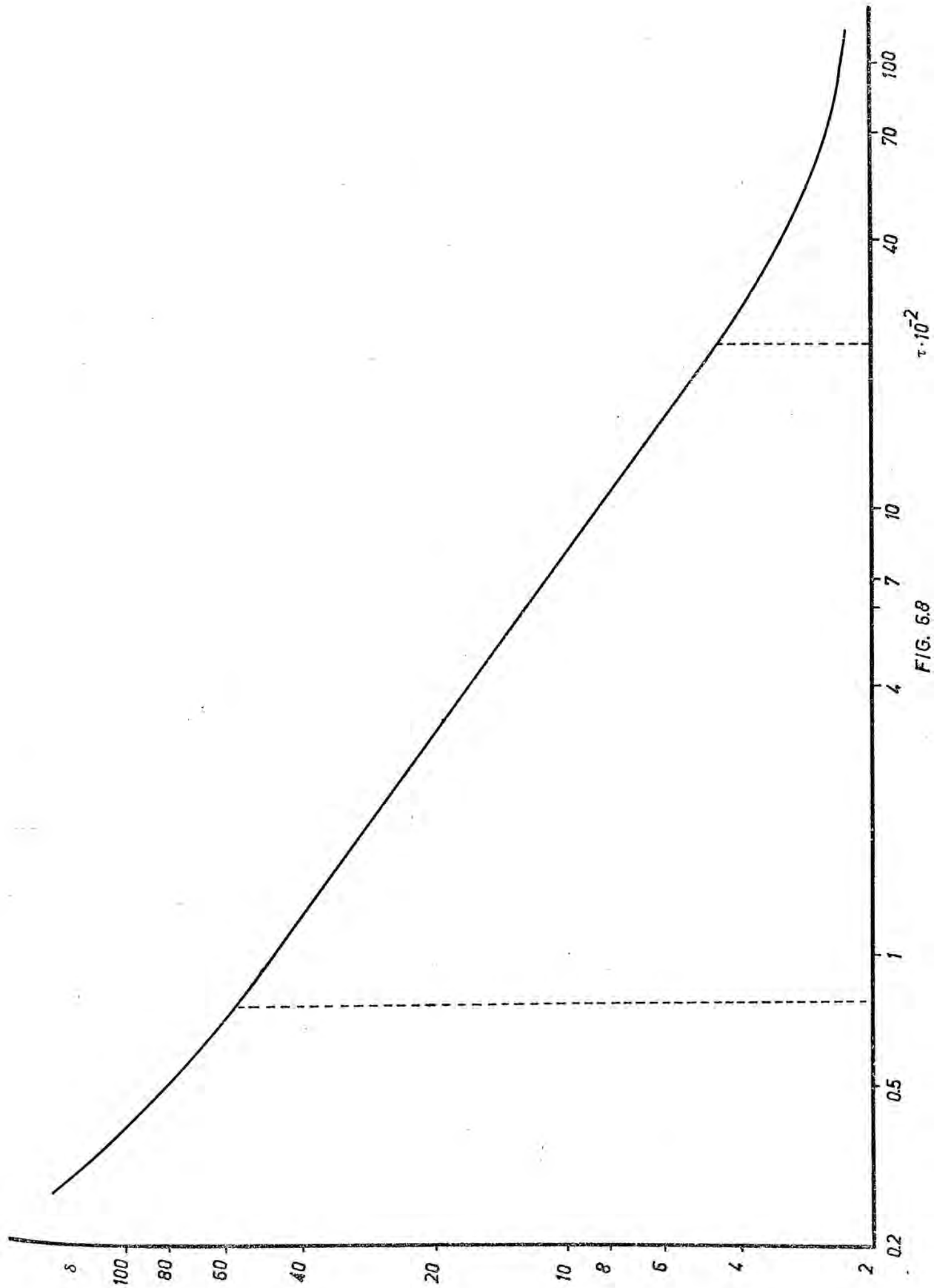


FIG. 5.8

la relación que se deduce entre los valores del parámetro  $\delta$  y los correspondientes a la coordenada adimensional longitudinal  $\tau$  en las que se produce la ignición. En la tabla 6.7 se indican diversos valores de  $\delta$  y sus correspondientes valores máximos de  $\tau$  obtenidos y en la figura 6.8 se han representado gráficamente en papel doble logarítmico dichos valores.

Tabla 6.7

Valores de $\delta$	Valores de $\tau$ calculados	Valores de $\delta$	Valores de $\tau$ calculados
2	$\infty$	20	0.0325
2.5	0.7625	25	0.025
3	0.47	30	0.0178
3.5	0.3475	35	0.0145
4	0.2775	40	0.0123
5	0.2	45	0.01
6	0.155	50	0.00925
7	0.13	60	0.0075
8	0.11	70	0.00625
9	0.0975	80	0.00525
10	0.0825	90	0.00475
15	0.05	100	0.00425

Se observa que el campo de existencia de la función  $\delta = \delta(\tau)$  está limitado por una asíntota horizontal. La presencia de ésta se interpreta fácilmente si se tiene en cuenta que existe un valor límite de  $\delta$  que induce un valor de  $\tau$  prácticamente infinito. También deberá existir como se intuye de la figura 6.7, un valor del parámetro  $\delta$  a partir del cual cada vez será menor su influencia teniendo a un valor de  $\delta$ , cuyo valor correspondiente de  $\tau$  sea nulo.

Aproximando al  $\log \delta$ , en el tramo lineal de la línea de la figura 6.8, una función, también lineal de la inversa de la temperatura (lo cual se verifica con excelentes coeficientes de correlación, en un amplio intervalo de temperaturas) se obtiene una ecuación similar (2.34) de Semenov. De nuevo se confirma, por la resolución de un modelo más general, dicha relación para sistemas con flujo, pero limi-

tada ahora a un intervalo determinado de temperaturas. Estas corroboraciones están evidentemente pendientes de confirmación experimental.

Los resultados hasta ahora expuestos se obtienen con relativa facilidad, sin embargo cuando es la determinación de las condiciones críticas,  $\delta_{cr}$  y  $B_{cr}$ , el objeto del cálculo aparecen ciertas dificultades aumentando estas cuando mayor es la precisión con que se quieren obtener. De este modo, como las condiciones críticas se corresponden con las discontinuidades matemáticas del modelo planteado, es desacertado pretender, con un método numérico y sus innatos errores (por reducidos que sean), acercarse numéricamente a dichos valores críticos de una forma absoluta, y no solo por las posibles incongruencias que pueden surgir en el desarrollo numérico (como pueden ser concentraciones negativas) sino también, por excesivos tiempos de proceso que se requerirían, haciéndose por esta razón prohibitivos en la mayoría de los casos.

Sin embargo, se han determinado valores de  $\delta_{cr}$  para distintos valores de  $B$  y viceversa, valores de  $B_{cr}$  para determinados valores de  $\delta$ , acotándolos entre dos valores, lo más cercanos posibles, considerando las observaciones antes mencionadas.

Los resultados obtenidos se han ajustado a una ecuación similar a la (2.41)

$$\delta_{cr}^o = \frac{\delta_{cr}}{1 - A \left( \frac{n}{B} \right)^{2/3}}$$

calculando el valor de  $A$  en cada caso, y se han reseñado en las siguientes tablas:

Tabla 6.8 Cálculo de  $\delta_{cr}$  para un valor de B dado

Orden de reacción n	Valor de B	Valor de $\delta_{cr}^o$ calculado por el programa	Valor de $\delta_{cr}^o$ calculado por la ecuación (2.41)	Valor de A
1	4	> 30	$\infty$	-
1	10	4.0 - 4.1	4.8	2.32-2.38
1	15	3.0 - 3.1	3.6	2.03-2.16
1	20	2.7 - 2.8	3.2	1.91-2.10
1	30	2.4 - 2.5	2.8	1.61-1.93
2	15	4.1- 4.2	6.8	1.96-2.0
2	20	9.4 - 3.5	4.8	1.91-1.99

Tabla 6.9 Cálculo de  $B_{cr}$  para un valor de  $\delta^o$  dado

Orden de reacción n	Valor de $\delta^o$	Valor de $B_{cr}$ calculado por el programa	Valor de $B_{cr}$ calculado por la ecuación (2.41)	Valor de A
1	5	9.32-9.33	9.7	2.67
1	8	6.5-6.6	6.8	2.61

En la tabla 6.8 se observa que el valor de A = 2.703 en la ecuación (2.41), dado por Frank-Kamenestkii, no es constante, al menos para el modelo resuelto en este trabajo, sino que disminuye a medida que aumenta el valor de B, en la determinación de  $\delta_{cr}$ , acercándose a dicho valor clásico cuando B se acerca a su valor mínimo (4 - 4.5 para n = 1).

De la tabla 6.9 se deducen conclusiones similares, ya que el valor de A, aunque menos pronunciadamente, disminuye al aumentar el valor de  $\delta^o$ , para el que se determina un  $B_{cr}$  correspondiente. En estos casos los valores son más próximos al valor 2.703 de la ecuación (2.41).

De todas formas se muestra la validez de la forma de función representada en dicha ecuación, pues las diferencias solo radican en el valor de la constante, y más aún si se tiene en cuenta que otros investigadores han obtenido distintos valores de la constante. Así Thomas

[4] sugiere el de 2.52 y Gray y Lee [4] el de 2.85.

Resumiendo todas las anteriores deducciones se concluye que el parámetro  $B$ , característico de la consumición, influye en el proceso de la combustión cuando es inferior a 100, aumentando dicha influencia - al acercarse a un valor mínimo, que para una reacción de primer orden es aproximadamente igual a 4 o 4.5, siendo, en general, para valores inferiores a 10 el proceso controlante del fenómeno. Para estos valores bajos de  $B$  el valor del parámetro  $\delta_{cr}$  es elevado, haciéndose prácticamente infinito en el valor mínimo de  $B$ .

## 6.2 Resultados obtenidos en la instalación experimental y discusión de los mismos.

Por su carácter rutinario, se elude presentar en esta sección - los resultados de los experimentos de calibrado (serie 0.1) y de fluidización (serie 0.2), que se encuentran reseñados en los apéndices - 8.1 y 8.2 respectivamente.

### 6.2.1 Resultados y discusión de los experimentos de funcionamiento.

Estas series de resultados están encaminadas a obtener la influencia sobre el lapso de ignición, de la altura de lecho fluidizado (serie 0.3.1) y de la concentración de combustible (serie 0.3.2). Todos - los experimentos se han realizado aproximadamente a la presión atmosférica con una velocidad de gas fluidizante de unas cuatro veces la mínima de fluidización (véase apéndice 8.2). El combustible utilizado es n-heptano y el comburente aire.

En el estudio de la influencia de la altura de lecho se han realizado cinco series de experimentos, cuyos resultados se encuentran en - las tablas 6.10 a 6.14.

Tabla 6.10 Resultados experimentales de la serie 0.3.11

Altura de lecho fijo: 4 cm



Experimento nº	Temperatura °C	Gradiente lechos °C	velocidad cm/seg	perdida presión mm.H <sub>2</sub> O	lapso ignición seg.
1	586	35	15.7	117	0.59
2	605	47	16.1	"	0.46
3	611.5	57.5	16	"	0.41
4	577.5	37.5	16.1	"	0.67
5	621	40	16.2	"	0.38
6	633	66	16.1	"	0.35

Tabla 6.11 Resultados experimentales de la serie 0.3.1.2.

Altura de lecho fijo: 6 cm.

Experimento nº	Temperatura °C	Gradiente lechos °C	velocidad cm/seg	Pérdida presión mm.H <sub>2</sub> O	Lapso ignición seg.
1	570	23	16.3	145	0.79
2	580	24	15.5	"	0.69
3	589	28	15.7	"	0.57
4	601	26	15.9	"	0.52
5	612	33	16.1	"	0.47

Tabla 6.12 Resultados experimentales de la serie 0.3.1.3

Altura del lecho fijo: 8 cm.

Experimento nº	Temperatura °C	Gradiente lechos °C	Velocidad cm/seg	Pérdida presión mm.H <sub>2</sub> O	Lapso ignición seg
1	569	17	16	170	0.83
2	579	19	16.3	"	0.73
3	593	23	16.6	"	0.59
4	602	23	16.6	"	0.50
5	610	27	16.7	"	0.47

Tabla 6.13 Resultados experimentales de la serie 0.3.1.5

Altura lecho fijo: 10 cm.

Experimento nº	Temperatura °C	Gradiente lechos °C	Velocidad cm/seg	Pérdida presión mm.H <sub>2</sub> O	Lapso ignición seg.
1	568	13	16.1	215	0.94
2	578	15	16.3	"	0.77
3	590	15	16.5	"	0.62

4	601	16	16.4	215	0.55
5	608	18	15.5	"	0.51

Tabla 6.14 Resultados experimentales de la serie 0.3.1.5.

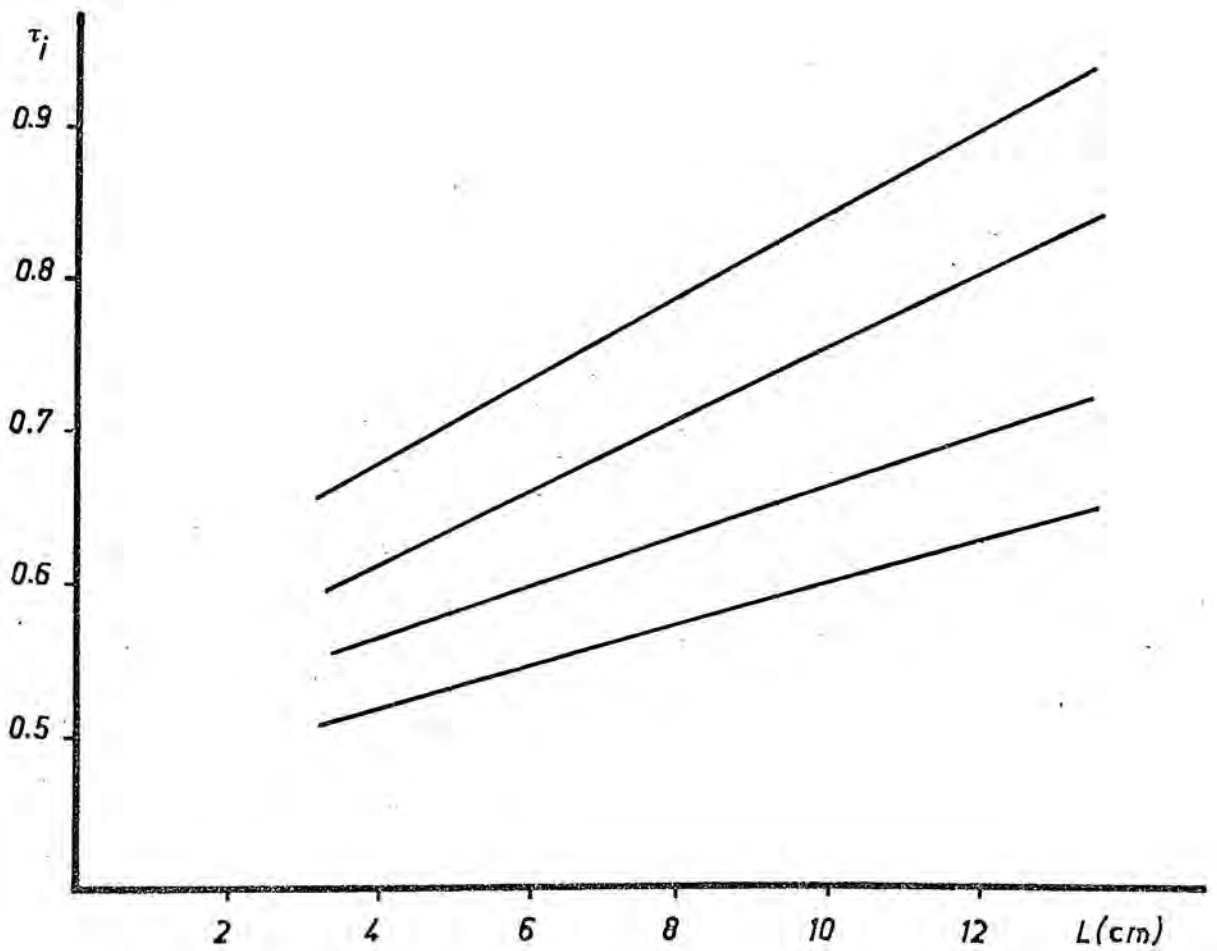
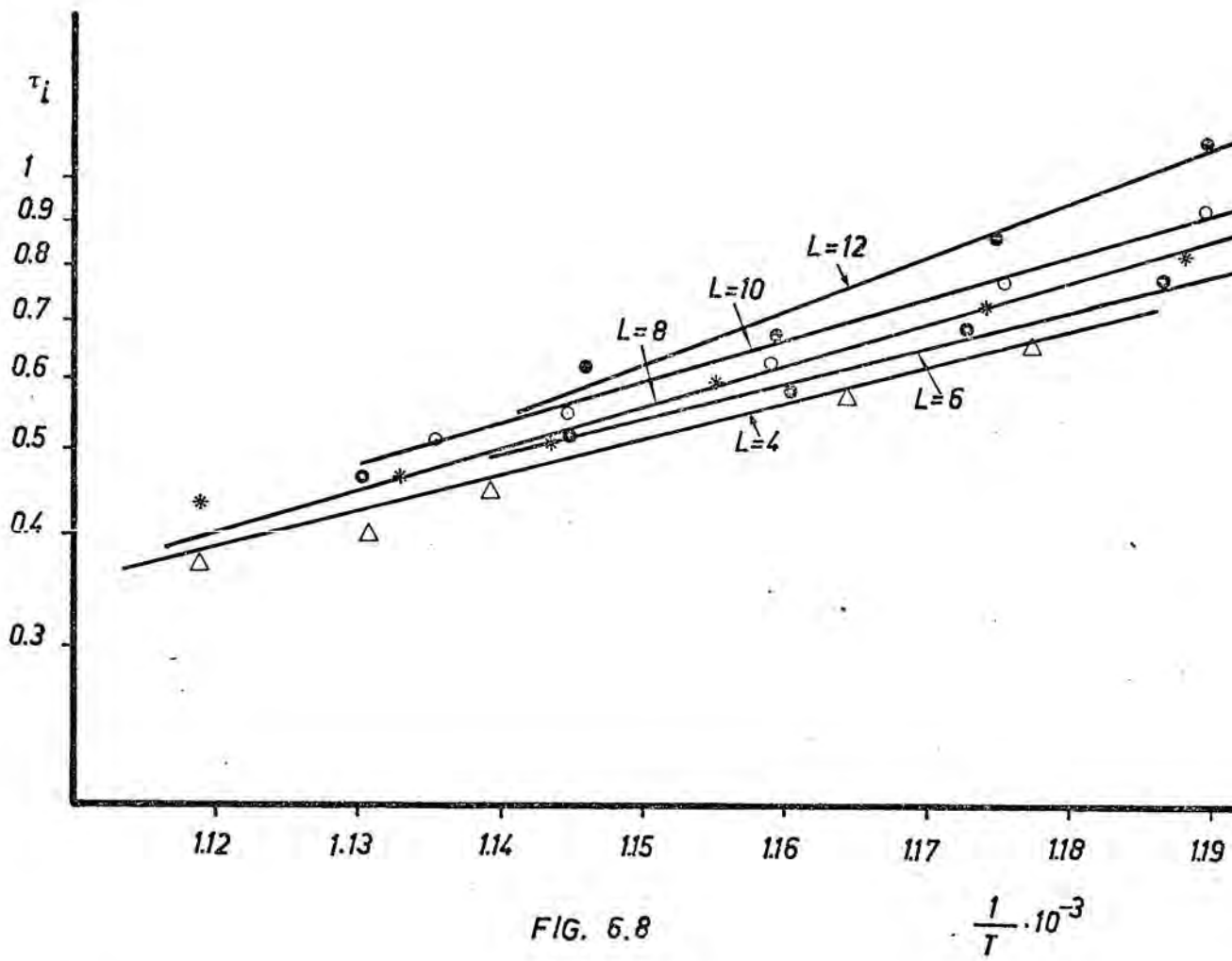
Altura lecho fijo: 12 cm.

Experimento nº	Temperatura ° C	Gradiente lechos °C	Velocidad cm/seg	Pérdida presión mm H <sub>2</sub> O	Lapso ignición seg.
1	568	10	16	230	1.12
2	578.5	10.5	16.3	"	0.87
3	590	11	15.5	"	0.67
4	600	10	16.6	"	0.62

Para interpretar y discutir adecuadamente los resultados de las tablas anteriores, se han elaborado con ellos la figura 6.8, en la que se ha representado gráficamente el logaritmo del lapso de ignición,  $\tau_i$ , frente al inverso de la temperatura absoluta,  $\frac{1}{T}$ . Se deduce que los resultados hallados se ajustan, en el intervalo de temperaturas explorado (con coeficientes de correlación lineal superiores al 98 %) a una ecuación tipo Semenov (2.34). Dada la relación, según dicha ecuación, entre la energía de activación y la pendiente de dichas rectas, se obtiene los valores de dicha energía, encontrándose que oscilan entre 18.3 y 27.5 Kcal/mol-gr, valores ligeramente inferiores a los encontrados en la Bibliografía, 28 a 30 Kcal/mol-gr.

Es en la zona central (valores de  $\frac{1}{T}$  comprendidos entre  $1.14 \cdot 10^{-3}$  a  $1.17 \cdot 10^{-3}$ ) de la figura 6.8 donde se observa una mayor uniformidad en los experimentos siendo ésta, por las condiciones del método empleado (lapsos de ignición entre 0.5 y 1 seg.) la región óptima de trabajo en la instalación empleada.

Se observa que las temperaturas de ignición rápida (correspondientes a  $\tau_i = 0.5$  seg), aumentan al hacerlo la altura estática de lecho.



Extrapolando valores del lapso de ignición a diversas temperaturas, se construye la figura 6.9, en la que, salvo a temperaturas elevadas, las líneas obtenidas son rectas prácticamente paralelas. También se encuentra que el lapso de ignición, a temperatura constante, aumenta al hacerlo, la altura de lecho estático.

Una posible interpretación de las anteriores deducciones puede ser la posible transformación del reactante, ya que al aumentar la altura del lecho aumenta, a una velocidad constante, el tiempo de residencia en el mismo, lo que favorece la aparición del craqueo térmico del reactante y la oxidación previa del mismo. Así pueden aparecer compuestos de mayor temperatura de ignición, que consecuentemente elevarán el lapso de ignición del n-heptano en el experimento que se realiza.

Los experimentos para una altura de lecho fijo de 2 cm. no se han podido realizar debido a que en el momento de iniciarse las explosiones se produce una elevación brusca de la temperatura en el lecho interno, alcanzándose diferencias de hasta 70 °C entre los dos lechos, lo que dificulta un control eficiente de las mismas. Todos los intentos realizados para evitar los elevados gradientes han resultado negativos. La explicación de tales hechos podría ser la siguiente: Debido a la construcción mecánica del aparato, a pequeñas alturas de lecho estático (2-4 cm), los lechos están separados por una amplia pared de acero y material de amianto (constituyentes de la junta entre el tubo de cuarzo y acero), por lo que la transferencia de calor entre ambos lechos es mala, y por tanto escasa la eliminación del mismo desde el interior.

Un interesante hecho surgido en alguna de estas experiencias es el producido al aumentar la altura de lecho fijo, pues aparecen ciertas perturbaciones, cada vez a menor temperatura, debidas a explosiones prematuras en el interior del lecho, que repercuten en la cámara de vaporización y provocan la expulsión de parte de lecho fuera del reactor. Generalmente aparecen para una altura de lecho fija, al aumentar la temperatura y, sobre todo, el caudal de n-heptano, desapareciendo al disminuir éste de nuevo.

Resumiendo, estas series de experimentos indican que, si bien teóricamente (véase apéndice 8.2) el equilibrio térmico entre el gas combustible y las partículas sólidas del lecho se alcanza a pequeñas alturas del mismo, el dispositivo experimental, no permite trabajar a bajas alturas (2-4 cm) por los excesivos gradientes de temperatura entre los lechos, y por el deficiente control de la misma.

A la velocidad del gas empleada, 16 cm/seg., la altura estática óptima es de 6 cm, lo que teniendo en cuenta la expansión del lecho ( $\approx 25\%$  en esta velocidad) le corresponde un tiempo de residencia medio de 0.45 segundos.

La planificación de todos los experimentos siguientes se efectuará de manera que en todos ellos se trabaje con el mencionado tiempo de residencia medio (0.45 seg.). Y así cuando se efectúe un cambio en la velocidad de la mezcla, deberá corregirse la altura de lecho, teniendo en cuenta la expansión del mismo, con el fin de obtener el citado tiempo de residencia.

En el apartado 8.2.5 del apéndice 8.2 se confrontan las deducciones obtenidas con las calculadas teóricamente.

La serie de experimentos 0.3.2 se han realizado también a la presión atmosférica y a una temperatura media del lecho de 590 °C y con una velocidad de cuatro veces la mínima de fluidización. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.15

Tabla 6.15 Resultados experimentales de la serie 0.3.2

Experimento nº	Concentración combustible	1.55	1.43	1.17	1.05	0.99	0.84
	lapso-ignición	0.52	0.58	0.72	0.83	1.36	
2	Concentración combustible	2.06	-	-	-	-	-
	Lapso ignición	0.59	-	-	-	-	-



No ha sido posible realizar experimentos a concentraciones superiores a 2.06 por aparecer los fenómenos anteriormente indicados.

Se observa que sólo se producen influencias notables en el lapso cuando la concentración de combustible es menor de 1,60 %, por lo que aquellas experiencias con n-heptano cuya concentración sea inferior a la indicada deberán rechazarse y aquellas que sean superiores (sin exceder al 2.1 %) a la estiquiometría (1.87 %) serán completamente válidas.

### 6.2.2 Resultados y discusión de los experimentos lapso de ignición-temperatura.

En las tablas 6.16 a 6.36 se presentan convenientemente elaborados los resultados experimentales correspondientes al estudio de la relación lapso de ignición-temperatura para los distintos sistemas investigados.

Tabla 6.16 Resultados experimentales de la serie 1.2.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ign. seg.
1	567	0.0181	7.8	9	1.03
2	578	0.0180	7.9	10	0.92
3	591	0.0172	7.9	11	0.82

Tabla 6.17 Resultados experimentales de la serie 1.2.2

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	569	0.0190	8.0	9	1.08
2	579	0.0184	8.0	9	0.89
3	589.5	0.0177	8.1	11	0.81
4	602	0.0168	8.1	12	0.72



Tabla 6.18 Resultados experimentales de la serie 1.3.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fraccción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg
1	568	0.0173	11.7	12	1.08
2	577.5	0.0181	11.2	12	0.90
3	588	0.0176	11.8	14	0.76
4	598	0.0178	12.0	19	0.68
5	608	0.0181	12.1	18	0.61
6	621	0.0170	12.1	23	0.52

Tabla 6.19 Resultados experimentales de la serie 1.4.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fraccción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	545	0.0174	15.7	-	$\infty$
2	548	0.0174	15.7	5	1.90
3	554	0.0172	15.8	4	1.24
4	567	0.0184	15.5	17	0.97
5	580	0.0171	15.7	15	0.76
6	589	0.0168	15.8	19	0.69
7	600	0.0164	15.7	20	0.59
8	609	0.0185	15.9	22	0.49
9	619.5	0.0156	16.1	24	0.45

Tabla 6.20 Resultados experimentales de la serie 1.5.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fraccción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	564	0.0184	19.5	16	1.02
2	578	0.0186	19.4	23	0.74
3	589	0.0179	19.6	24	0.60
4	600	0.0172	19.5	25	0.46
5	608.5	0.0159	19.7	22	0.44
6	622.5	0.0153	19.9	22	0.39

Tabla 6.21 Resultados experimentales de la serie 1.5.2

Experimento nº	Temperatura º C	Fraccción molar combustible	Velocidad cm/seg	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	568	0.0182	23.7	23	0.74

2	576	0.0181	23.9	23	0.64
3	587	0.0189	23.5	27	0.48
4	598	0.0180	23.6	28	0.42
5	609	0.0177	23.5	33	0.40
6	622	0.0175	23.7	37	0.38

Tabla 6.22 Resultados experimentales de la serie 1.6.1

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	568	0.0182	23.7	23	0.74
2	576	0.0181	23.9	23	0.64
3	587	0.0189	23.5	27	0.48
4	598	0.0180	23.6	28	0.42
5	609	0.0177	23.5	33	0.40
6	622	0.0175	23.7	37	0.38

Tabla 6.23 Resultados experimentales de la serie 1.6.2

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	574	0.0182	23.9	22	0.67
2	586.5	0.0177	24.0	24.5	0.47
3	600	0.0186	23.7	30	0.42
4	607.5	0.0181	23.9	28.5	0.39
5	623	0.018	24.4	37	0.37
6	621	0.0187	24.1	-	0.38
7	614.5	0.0187	24.1	-	0.39

Tabla 6.24 Resultados experimentales de la serie 1.7.1

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	543	0.0182	28.4	-	∞
2	568	0.0182	28.4	21	0.68
3	577.5	0.0184	28	25.5	0.47
4	588	0.0179	28.2	30	0.43
5	601	0.0180	28	26	0.41
6	608	0.0180	27.9	35	0.40
7	619	0.0182	27.9	-	0.39

Tabla 6.25 Resultados experimentales de la serie 2.4.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	591	0.0165	15.9	-	∞
2	598.5	0.0165	15.9	19	1.06
3	608	0.0171	15.9	26	0.87
4	617	0.0163	15.1	30	0.72
5	628	0.0163	15.9	36	0.62
6	639	0.0167	15.9	39	0.51
7	650	0.0164	15.9	41	0.41
8	662	0.0159	16.1	44	0.37

Tabla 6.26 Resultados experimentales de la serie 2.4.2

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	591.5	0.0172	15.9	-	∞
2	600	0.0172	15.9	17	1.05
3	609	0.0175	15.8	21	0.85
4	617	0.0170	15.7	25	0.74
5	629.5	0.0163	15.8	32	0.63
6	639.5	0.0168	16.0	35	0.51
7	647.5	0.0167	16.0	37	0.43
8	661.5	0.0164	15.9	42	0.38

Tabla 6.27 Resultados experimentales de la serie 2.4.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	580	0.0167	15.7	-	∞
2	595	0.0167	15.7	-	0.93
3	606.5	0.0167	15.9	26	0.74
4	620	0.0156	15.9	-	0.59
5	630	0.0175	15.9	33	0.51
6	638	0.0166	15.9	35	0.47
7	647	0.0165	15.5	-	0.43
8	658.5	0.0167	15.7	38	0.40

Tabla 6.28 Resultados experimentales de la serie 3.4.2

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	577.5	0.0170	15.7	-	∞
2	588	0.0170	15.7	20	1.03
3	597	0.0170	15.7	22	0.88
4	608	0.0165	15.9	28	0.71
5	620	0.0168	15.7	31	0.57
6	631	0.0170	15.9	42	0.49
7	638.5	0.0168	16.0	38	0.46
8	649	0.0169	15.7	37	0.42
9	660	0.0170	15.8	40	0.40

Tabla 6.29 Resultados experimentales de la serie 4.4.1

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	583	0.0171	15.9	-	∞
2	585	0.0171	15.9	17	1.25
3	591	0.0178	15.9	21	0.99
4	598	0.0162	16.0	22	0.87
5	608.5	0.0175	15.9	26.5	0.68
6	620	0.0174	15.8	31	0.55
7	650	0.0171	15.8	32	0.48
8	638.5	0.0171	16.0	30	0.46
9	649	0.0168	15.9	32	0.43

Tabla 6.30 Resultados experimentales de la serie 4.4.2

Experimento nº	Temperatura º C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente º C	Lapso ignic. seg.
1	581.5	0.0172	15.8	-	∞
2	587	0.0172	15.7	25	1.00
3	598	0.0173	15.7	28	0.85
4	605.5	0.0170	15.9	28.5	0.76
5	621	0.0172	15.8	36	0.57
6	632	0.0165	16.1	35	0.48
7	641	0.0164	16.1	37	0.45
8	651	0.0151	15.8	33	0.43

Tabla 6.31 Resultados experimentales de la serie 5.4.1

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	579	0.0176	15.9	-	∞
2	583	0.0176	15.9	-	1.02
3	590	0.0174	15.9	22	0.83
4	596	0.0177	15.9	24	0.76
5	609.5	0.0178	15.7	39.5	0.58
6	621	0.0173	16	31	0.50
7	628.5	0.0100	15.7	28.5	0.48

Tabla 6.32 Resultados experimentales de la serie 5.4.2

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	606	0.0170	16.2	28	0.57
2	621	0.0178	15.6	31	0.48

Tabla 6.33 Resultados experimentales de la serie 6.4.1

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	567	0.0183	16.2	-	∞
2	579	0.0183	16.2	-	0.93
3	598	0.0175	16.0	-	0.67
4	603	0.0179	15.5	-	0.63
5	607	0.0174	15.9	26	0.59
6	617.5	0.0162	15.8	-	0.50
7	620	0.0173	15.9	35	0.47

Tabla 6.34 Resultados experimentales de la serie 6.4.2

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	570	0.0182	15.9	-	∞
2	576	0.0182	15.9	16	0.97



3	582	0.0178	15.9	17	0.82
4	598	0.0177	16.3	28	0.69

Tabla 6.35 Resultados experimentales de la serie 1.4.2

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	569	0.0185	15.9	-	∞
2	573	0.0185	15.9	18	1.00
3	578	0.0175	15.9	19	0.82
4	588.5	0.0166	15.9	20	0.71
5	602	0.0162	15.8	23	0.58

Tabla 6.36 Resultados experimentales de la serie 1.4.3

Experimento nº	Temperatura ° C	Fracción molar combustible	Velocidad cm/seg.	Gradiente ° C	Lapso ignic. seg.
1	570	-	-	-	∞
2	574	-	-	-	1.00
3	579.5	0.0180	16.0	20	0.78

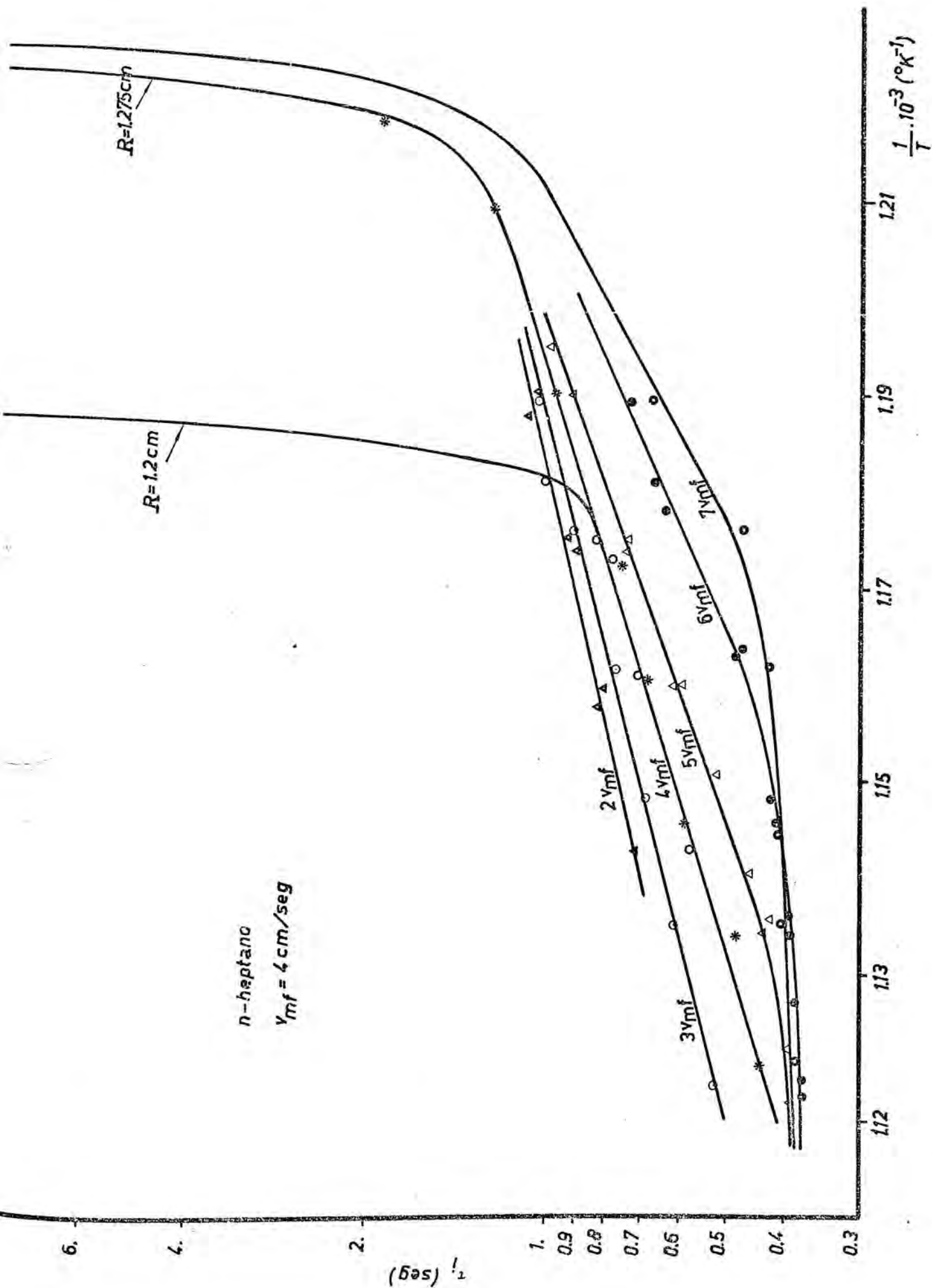
En la figura 6.10 se ha efectuado la representación gráfica de los valores de  $\log \tau_i$  frente a la inversa de la temperatura registrada en el lecho interno, correspondientes a las tablas 6.16 a 6.34 y a las 6.35 y 6.36, pertenecientes todas ellas a los experimentos llevados a cabo con n-heptano-aire. De las líneas, ajustadas a los puntos experimentales, se observa claramente que la función

$$\log \tau_i = f \left( \frac{1}{T} \right)$$

tiene un campo de existencia limitado, apareciendo entre las variables una dependencia lineal en las regiones no próximas a las zonas límites de la existencia de la función.

En la zona de linealidad entre las variables se han ajustado a los puntos experimentales, por el método de los mínimos cuadrados funciones de primer grado. Resulta que se verifica experimentalmente, dentro de





la exactitud de las medidas realizadas, la correlación (2.34) de Semenov deducida para sistemas estáticos, en mezclas explosivas con flujo. Sin embargo el intervalo de validez de dicha correlación está limitada entre dos temperaturas, observándose que se estrecha al aumentar la velocidad de la mezcla gaseosa. La amplitud del intervalo observado oscila entre unos 15° y 70° C.

Las pendientes y ordenadas (coeficientes en la ecuación de Semenov) de los tramos rectos, cuyo coeficiente de correlación lineal sea superior al 99 % se encuentran en la tabla 6.37 .

Tabla 6.37

Velocidad cm/seg.	Pendiente	Ordenada
8	2950	-3.5
12	4395	-5.2
16	5026	-6.0
20	6550	-7.8
24	7900	-9.5
28	11628	-14.0

La variación de los valores numéricos hacen suponer que tanto la pendiente como la ordenada no son independientes de la velocidad y que, por tanto, tales variaciones no serán debidas probablemente a errores experimentales, véase Laszló y col. [53] . Un ajuste lineal a los valores de la pendiente, P, y a las ordenadas, O, no son del todo aceptables por los bajos coeficientes de regresión que se alcanzan, sin embargo un ajuste por una función de segundo grado da un excelente resultado. Las funciones ajustadas son:

$$P = 3705 - 178 v + 16 v^2$$

$$O = -4.5 + 0.23 v - 0.02 v^2$$

Por otro lado, la pendiente en los sistemas estáticos está relacionada con la energía de activación global del proceso, pero como se observa en los sistemas dinámicos depende también de las condiciones -

de flujo, y realizar una extrapolación a velocidad nula para obtener dicha energía sería arriesgado por la carencia de datos experimentales a bajas velocidades.

Independientemente de la velocidad se observa, dentro del error experimental, en la figura 6.10 la existencia de una temperatura ( $\approx 545^{\circ}\text{C}$  cuando  $R = 1.275\text{ cm}$ ) en la que desaparecen, se extinguen, las explosiones ( $\tau_1 = \infty$ ), que se corresponderá teóricamente con el valor crítico del parámetro  $\delta$ , cuyo valor para el cilindro finito empleado es ligeramente superior a 2 (en un cilindro infinito es exactamente 2.0). Se presenta entonces la discusión a partir de los datos experimentales, de la aplicación de la ecuación que define  $\delta$  en el presente caso. Considérese el caso más general para hidrocarburos, que supone el proceso como autocatalítico. La ignición se producirá cuando la velocidad de reacción sea máxima (véase apartado 2.3.4), es decir, cuando se alcanza una concentración igual a la mitad de la inicial, no precisándose entonces corrección por consumición. La ecuación (2.10) queda entonces de la forma

$$\delta = \frac{Q E R^2 K c^2}{4 \lambda R T_0^2 N} e^{-(E/RT_0)} \quad (6.15)$$

Con  $T_0 = 816^{\circ}\text{K}$ , sustituyendo en la ecuación anterior las propiedades físicas de la mezcla combustible (véase apéndice 8.6) y suponiendo que el proceso es bimolecular ( $K \approx 10^{-10}$ ) y que  $E = 30\text{ kcal}$ , se obtiene un valor de  $\delta \approx 3.0$ , algo superior al crítico. Esta discrepancia puede explicarse si supone una variación de 15 a 20° en  $T_0$ , o bien ligeras modificaciones en la energía de activación (ambos influyentes en el término exponencial) o con variaciones de los restantes valores. Sin embargo al no poder disponer de datos lo suficientemente precisos se limita la aplicación indirecta de la ecuación (6.15) en la predicción de concentraciones y temperaturas críticas. Con valores cinéticos aproximados (supuestos) los resultados obtenidos son simplemente orientativos.

No obstante es posible comparar los resultados obtenidos experimentalmente y calculados a partir del modelo matemático. Junto con los datos antes citados, se eligen dos temperaturas, en la figura 6.10, en las que la influencia de la velocidad no sea demasiado grande, para las que se calculan los valores de  $\delta$  y de  $\frac{\lambda}{\rho c_p R^2}$ . El programa calcula el valor de la variable  $\tau$ , dado un valor  $\delta$ , en el que se obtenga la ignición del sistema. El lapso teórico se determina a partir de la relación que define a  $\tau$

$$\tau = \frac{\lambda}{\rho c_p R^2} \tau_i$$

En la tabla 6.38 se presentan los resultados hallados

Tabla 6.38

Temperatura ° C	$\tau_i$ experimental	$\tau_i$ calculado por el programa
554	1.1-1.2	0.7
570	0.7-1.0	0.4

Los valores son del mismo orden, siendo inferiores los calculados por el modelo matemático, pero de todos modos, dadas las numerosas hipótesis realizadas, muestran la validez del mismo.

La influencia del diámetro del reactor queda también manifestado en la figura 6.10, es decir, la temperatura en la que desaparecen las explosiones aumenta ( $\approx 25^\circ \text{C}$ ) al disminuir el diámetro de 2.55 cm a 24 cm. La interpretación de este aumento en la temperatura se realiza también a partir de la ecuación (2.10). Manteniendo todas las propiedades físicas y cinéticas iguales y variando el radio de  $R_1$  a  $R_2$  las temperaturas  $T_{01}$  y  $T_{02}$  que hacen que se cumpla la condición crítica  $\delta = 2$  deben verificar la relación

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{T_{01}^2}{T_{02}^2} e^{\frac{E}{R} \left( \frac{T_{02} - T_{01}}{T_{02} \cdot T_{01}} \right)} \quad (6.16)$$

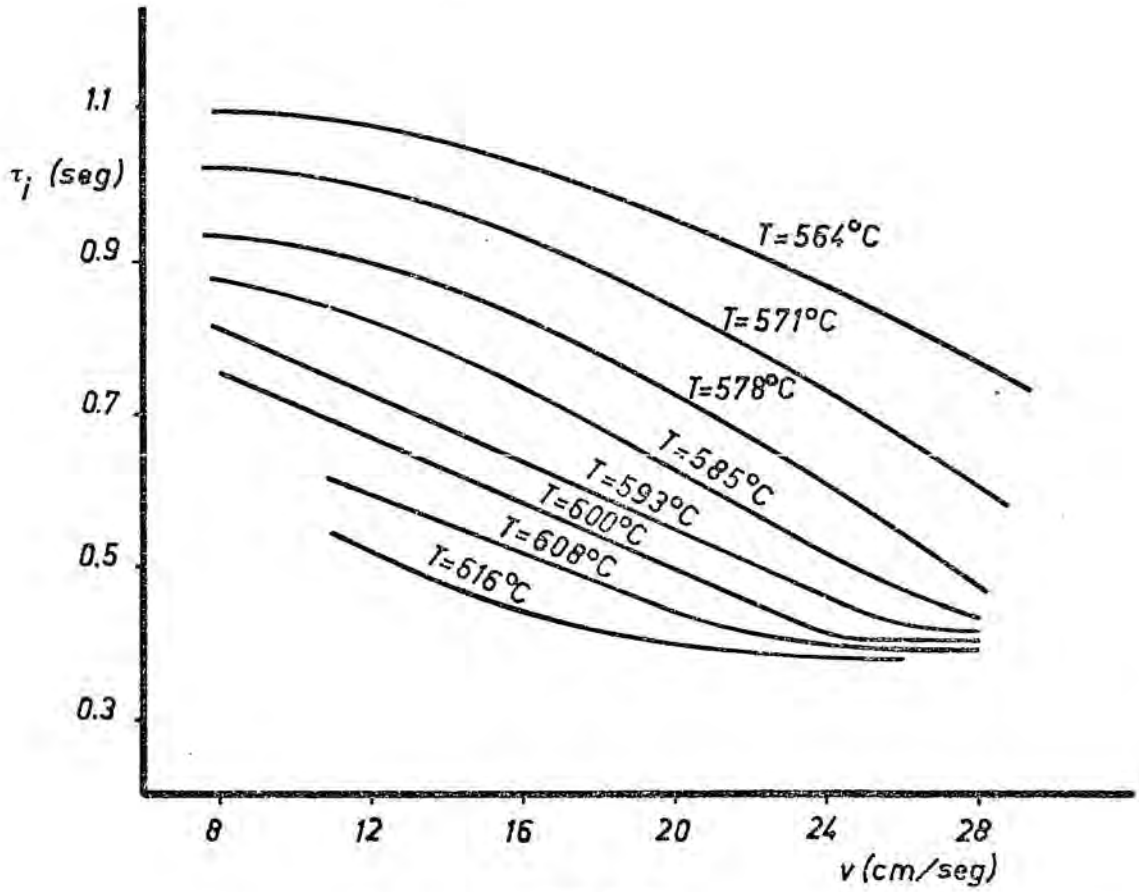


FIG 6.11

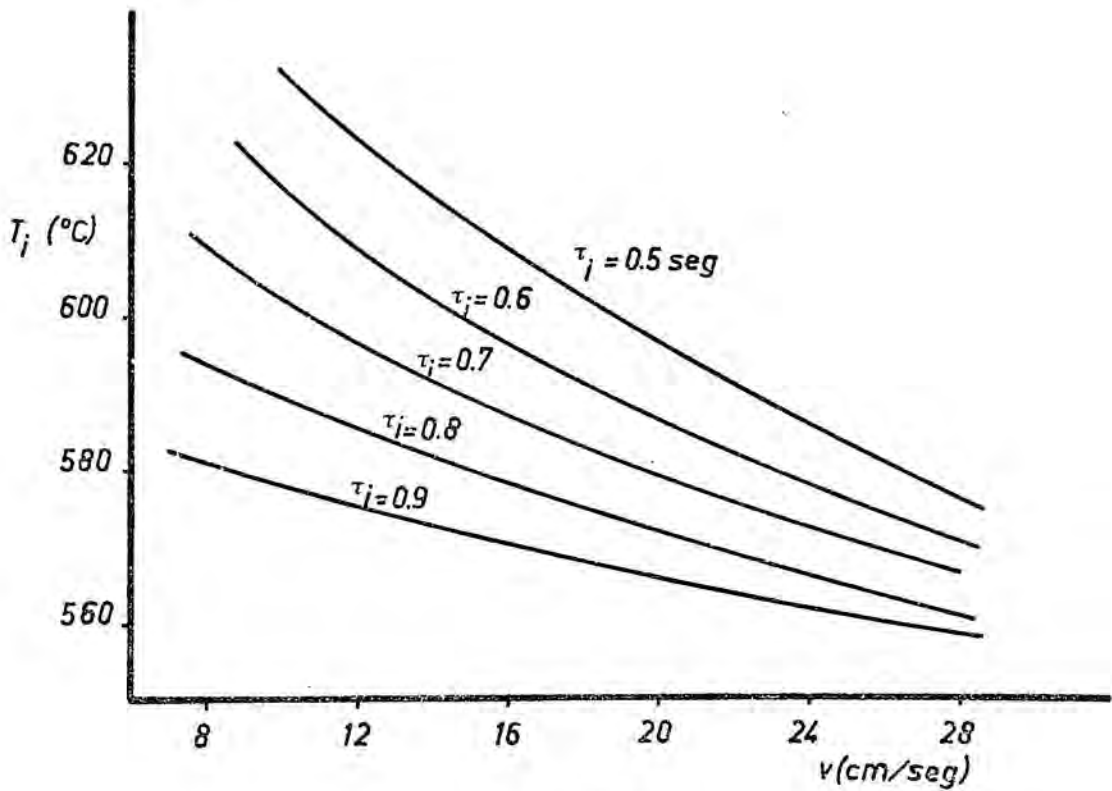


FIG 6.12

en la que se comprueba fácilmente, que si  $R_1 > R_2$  entonces  $T_{01} < T_{02}$ . Si  $E = 30000$  cal,  $R_1 = 1.275$  cm y  $R_2 = 1.2$  cm y  $T_{01} = 817$  °K resulta  $T_{02} = 824$  °K. El aumento solo es de 7 °K, mientras el observado es el 25 °K. No hay que olvidar que se ha supuesto constancia en las demás propiedades, lo cual no es del todo cierto, sobre todo en lo que respecta a los parámetros cinéticos.

En definitiva se deduce que al disminuir el diámetro, o su equivalente, aumentar la relación superficie-volumen, disminuye la tendencia a la ignición, es decir se precisan mayores temperaturas para iniciarse las explosiones. No obstante, véase figura 6.10, los puntos experimentales obtenidos más allá de la temperatura crítica coinciden, de modo que las rectas ajustadas se identifican, conduciendo prácticamente a las mismas pendientes y ordenadas (5026 y 4676, - 6.0 y -5.7).

La influencia de la velocidad se manifiesta de un modo claro en dicha figura. Un aumento en la misma provoca una disminución en el lapso de ignición, lo cual está completamente de acuerdo con los resultados de Laszló y col. [53] (véase capítulo 3). En la figura 6.11 se han representado, para varias temperaturas, los lapsos de ignición frente a la velocidad.

Análogamente en la figura 6.12 se ha representado, utilizando como parámetro el lapso de ignición, la variación de la temperatura de ignición correspondiente, frente a la velocidad. Un aumento en ésta da lugar para el lapso de 0.5 seg. a una disminución de la temperatura de ignición rápida (definida por Coward [51] para comparar los datos obtenidos en los distintos métodos existentes).

La comparación de las temperaturas precisadas para la ignición del n-heptano, junto con las que se expondrán posteriormente, con los encontrados en sistemas estáticos, deberá efectuarse siempre a igualdad de lapso de ignición y con los valores extrapolados a velocidad cero en el sistema dinámico. Esto no es posible en el método empleado ya que la velocidad de la mezcla explosiva está limitada por la mi



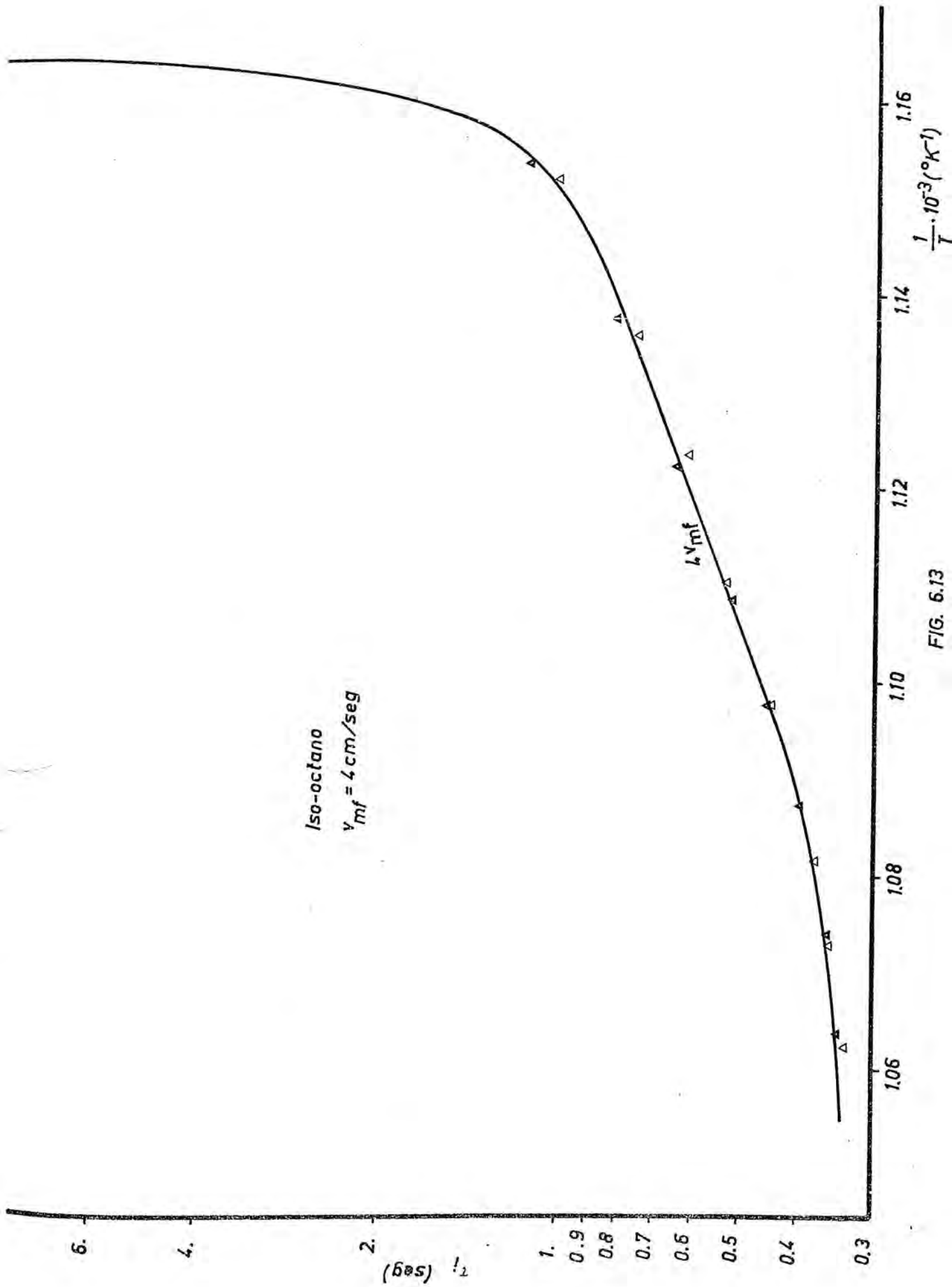


FIG. 6.13

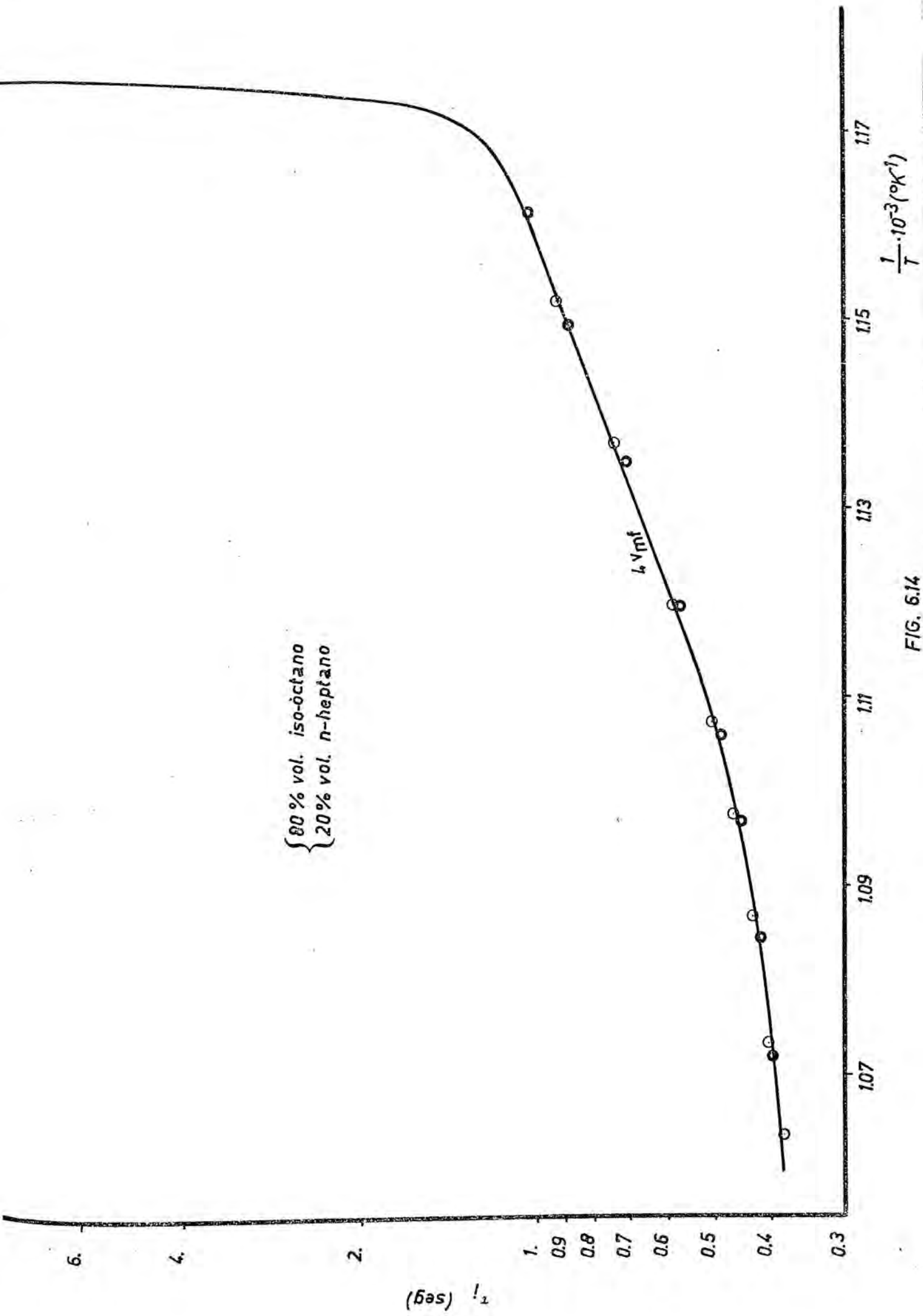


FIG. 6.14

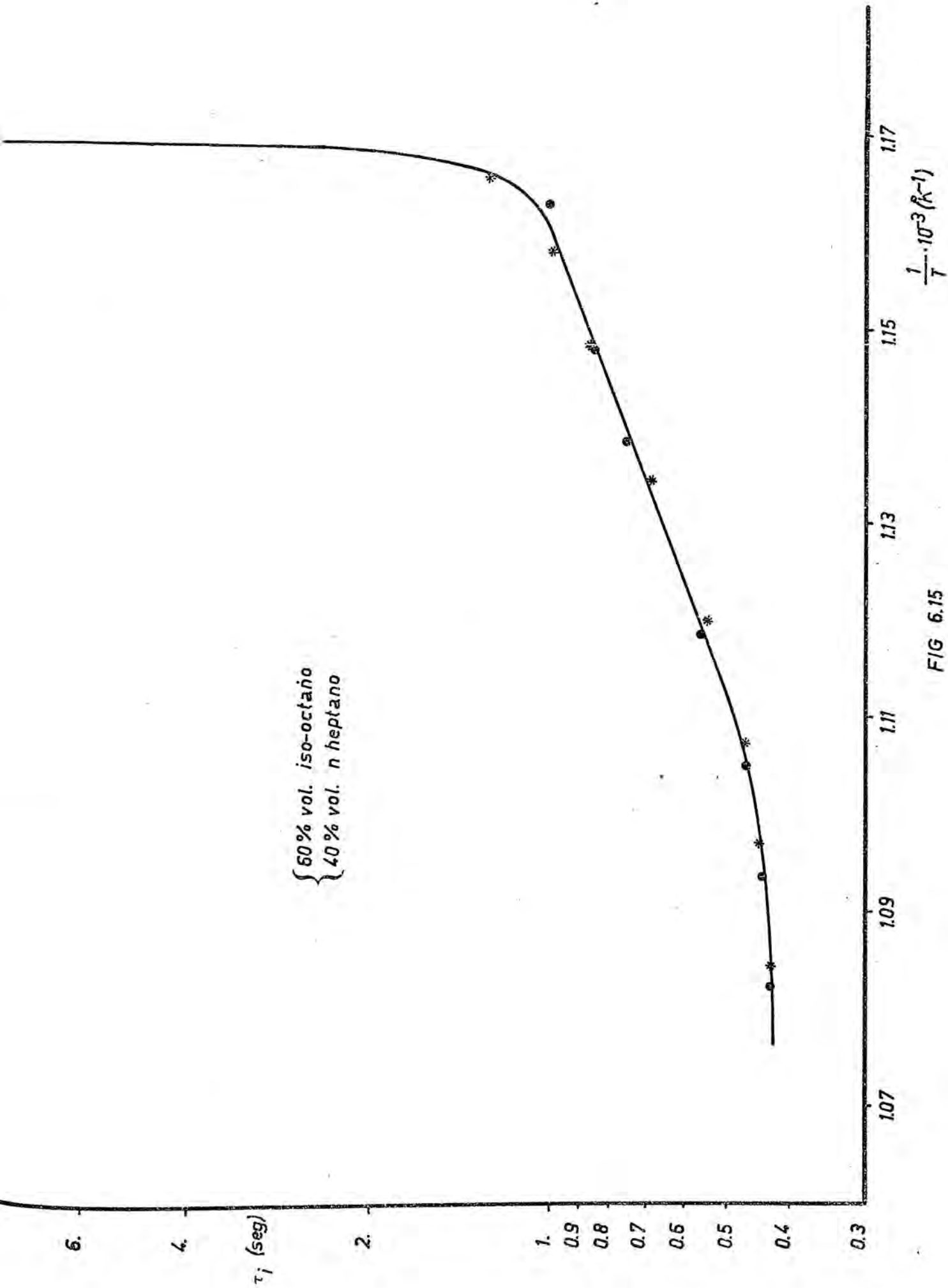


FIG 6.15

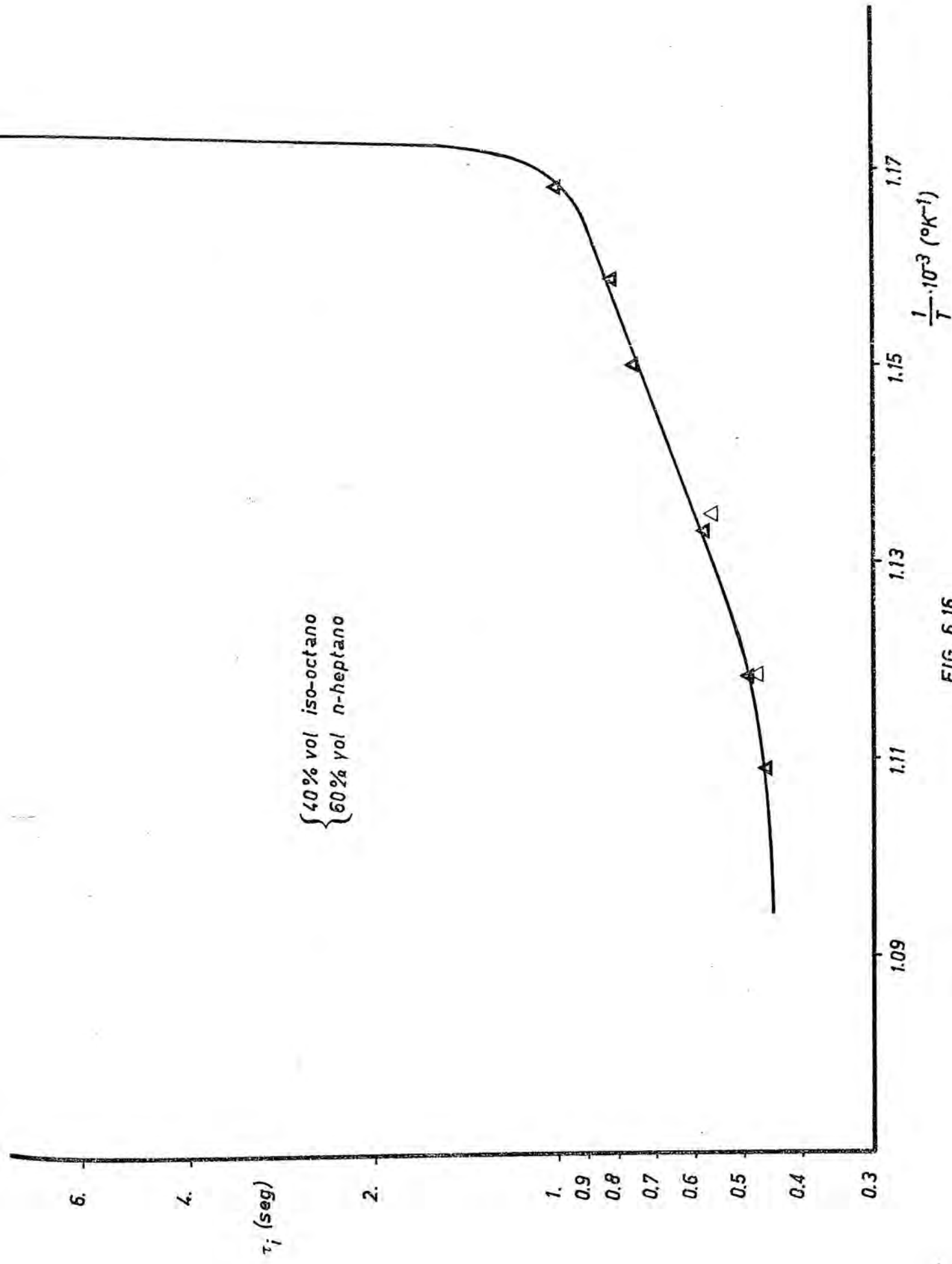


FIG. 6.16

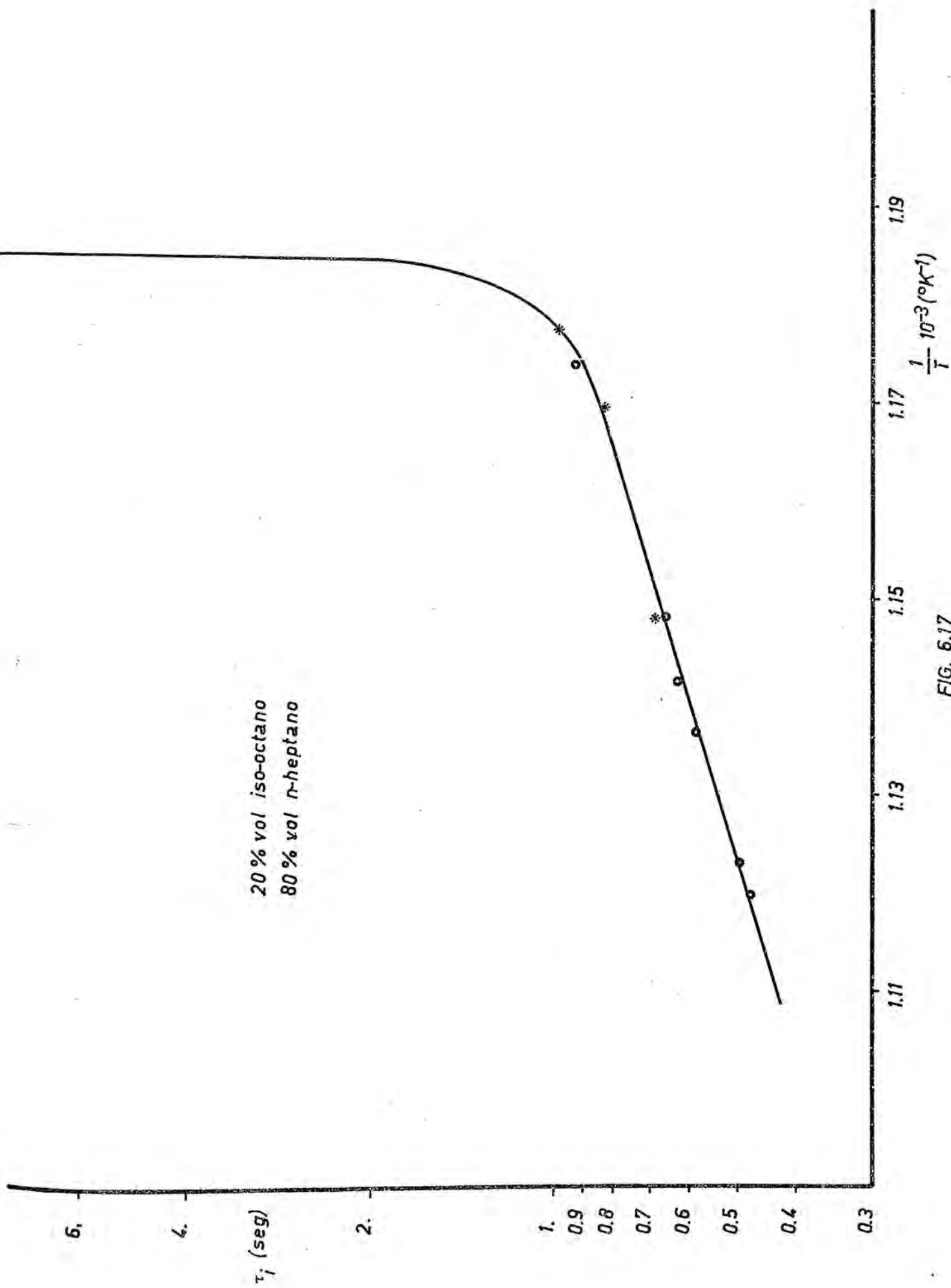


FIG. 6.17

nima de fluidización. En el apéndice 8.5 se presentan las temperaturas de ignición en sistemas estáticos de los compuestos estudiados en este trabajo, juntos con los lapsos de ignición correspondientes. Las temperaturas son mucho menores que las determinadas por el método aquí utilizado, pero se observa que los lapsos correspondientes son mucho mayores. En realidad no es una discrepancia del método pues de la figura 6.12 se deduce que al aumentar el lapso, a una misma velocidad, disminuye la temperatura, siendo más próxima a la deducida en los sistemas estáticos.

En la figura 6.13 se representan los resultados obtenidos para las mezclas estequiométricas iso-octano-aire, correspondientes a las tablas 6.25 y 6.26. La forma de la línea obtenida (después de ajustarse a los puntos experimentales) es similar a la del heptano, figura 6.10, diferenciándose en los valores de las variables lapso-temperatura. Se aprecia que el isooctano requiere, para alcanzar un ritmo dado de explosiones, temperaturas superiores a las correspondientes del n-heptano. Del mismo modo, la temperatura de extinción encontrada (a igualdad de radio, 2.4 cm) en el isooctano es mayor en 15 °K a la del n-heptano. Se corrobora lo discutido en el apartado 2.2.4 acerca de la mayor tendencia a la ignición por parte del n-heptano.

Los resultados obtenidos para las distintas mezclas de n-heptano isooctano-aire correspondientes a las tablas 6.27 y 6.34 se han representado en las figuras 6.14 a 6.17. Cuatro son las mezclas estudiadas de un 80, 60, 40 y 20 % en volumen de isooctano aproximadamente.

El análisis por cromatografía de gases de las mismas se encuentra en el apéndice 8.7. De igual modo, las líneas ajustadas a los puntos experimentales, obtenidos en las cuatro mezclas combustibles, tienen las mismas características que para los componentes puros.

Para resaltar la influencia de uno u otro componente se han confeccionado, a partir de las figuras 6.14 a 6.17, las 6.18 y 6.19. En la primera se representa, a distintas temperaturas la variación del lap



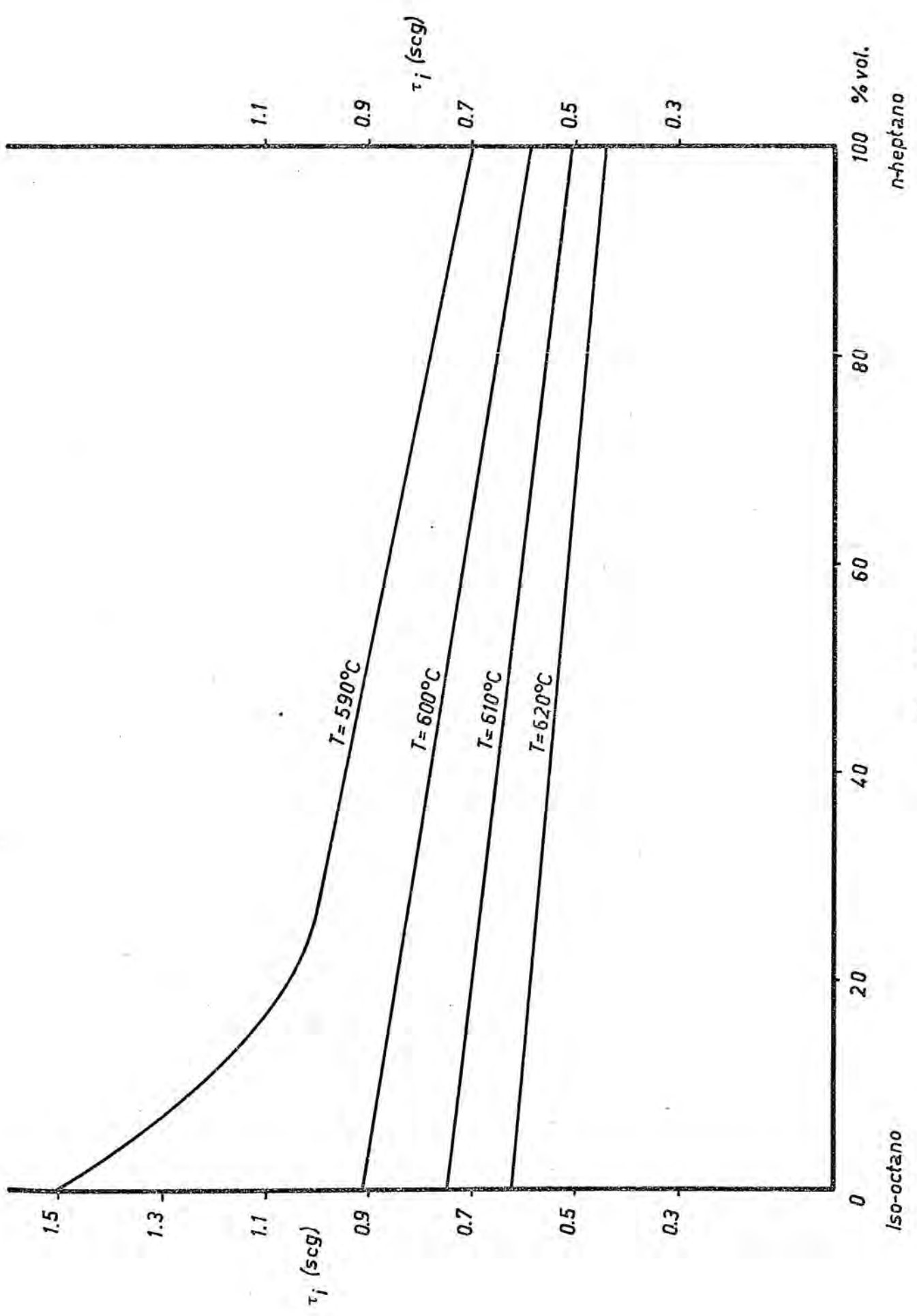


FIG. 6.18

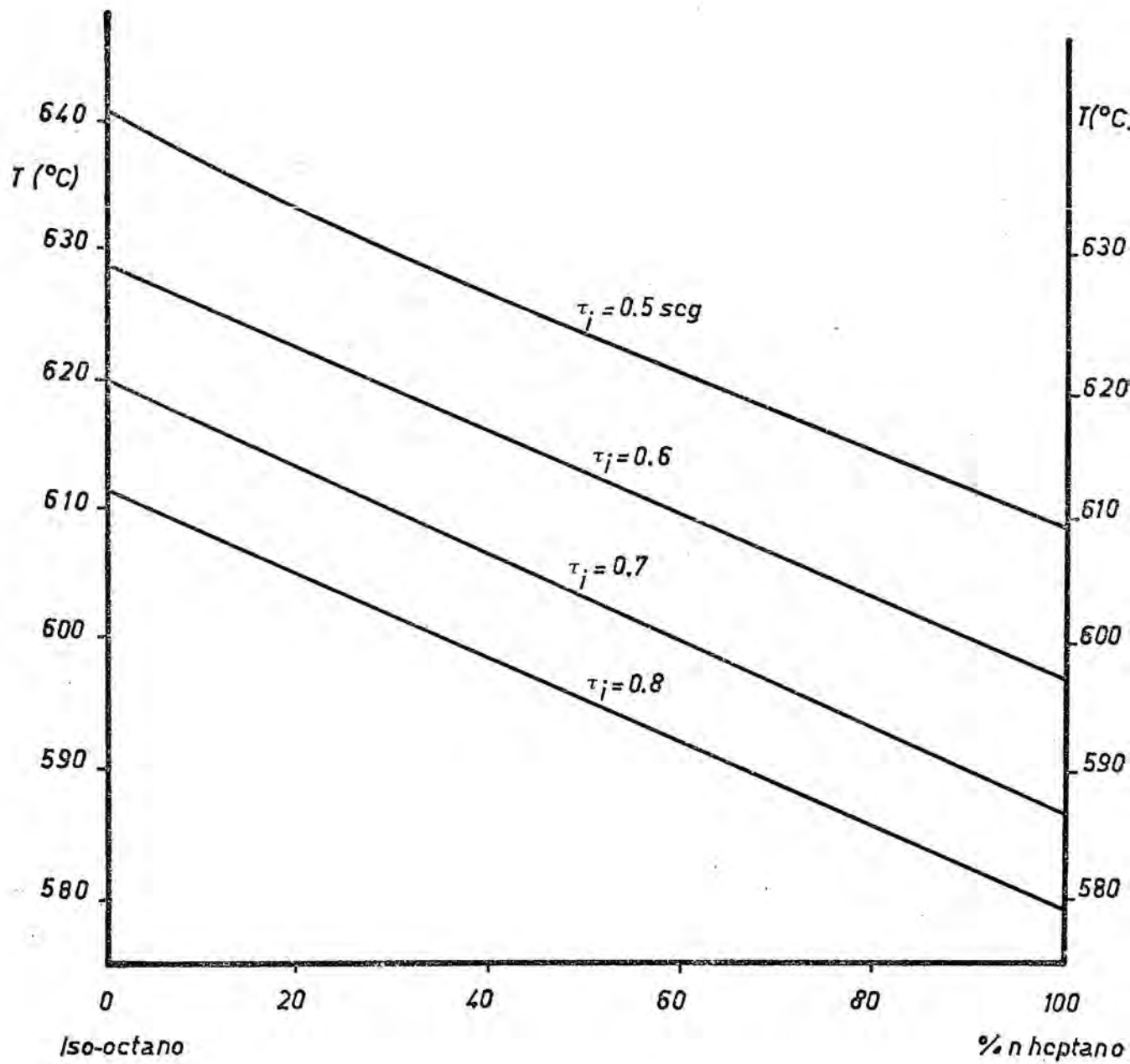


FIG. 6.19

so de ignición con la composición en volumen de la mezcla. Se observa a temperaturas bajas, cercanas a la mínima de ignición del componente que más difícilmente alcanza la ignición, la gran influencia del componente que más fácilmente la alcanza. A temperaturas más elevadas la tendencia a la ignición varía en proporción lineal a la concentración de los componentes.

En la figura 6.19, utilizando como parámetro el lapso de ignición se han representado las temperaturas de ignición frente a la composición de la mezcla de hidrocarburos. Aparece una relación lineal indicando, en el caso de  $\tau_i = 0.5$  seg., que la temperatura de ignición rápida disminuye linealmente con el aumento de n-heptano en la mezcla.

La experimentación con las mezclas citadas se ha realizado a una velocidad de cuatro veces la mínima de fluidización.

## 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 7.1 Conclusiones

1ª) Se ha desarrollado un método de análisis y cálculo de reactores tubulares en régimen laminar y condiciones no isotermas, adecuado para describir un proceso de combustión en el mismo. La comparación con otros resultados ha puesto de manifiesto que funciona en forma satisfactoria.

2ª) Los parámetros críticos obtenidos para sistemas químicos dinámicos, referentes a la estabilidad del mismo, coinciden con los determinados en sistemas estáticos. Se ha destacado la gran influencia que tienen sobre el proceso, las condiciones de la pared del reactor y la consumición de reactantes.

3ª) El método experimental utilizado es apto para la determinación de temperaturas de ignición, en condiciones dinámicas, de las mezclas de hidrocarburos líquidos con aire.

4ª) Se verifica, para el n-heptano, iso-octano y sus mezclas la ecuación de Semenov, en un determinado intervalo de temperaturas, variando éste entre unos 15 °C y 70 °C según las condiciones de flujo. Las constantes de dicha ecuación son función de la velocidad de la mezcla gaseosa.

5º) Una disminución en el diámetro del reactor provoca, en el curso del n-heptano una elevación de la temperatura de extinción de las explosiones.

6º) En el sistema n-heptano-aire un aumento de la velocidad va acompañado de una disminución en el lapso de ignición, a temperatura constante y dentro del intervalo en que se cumple la ecuación de Semenov.

7º) La temperatura de ignición rápida ( $\tau_1 = 0.5$  seg) en el sistema anterior, disminuye al aumentar la velocidad de la mezcla combustible.

8º) A temperatura constante y por encima de la mínima requerida para la ignición el lapso de ignición para los sistemas n-heptano-isooctano-aire disminuye linealmente con el aumento de la concentración de n-heptano presente en la mezcla.

9º) La temperatura de ignición rápida en las mezclas de los hidrocarburos citados disminuye, también con el aumento de la concentración de n-heptano.

10º) Se ha manifestado claramente la mayor tendencia a la ignición por parte del n-heptano que del isooctano.

## 7.2 Recomendaciones

Se estima conveniente continuar la investigación emprendida y se recomienda por tanto:

1º) Estudiar la modificación del reactor empleado de modo que permita operar a bajas alturas de lecho fluidizado, evitando en lo posible las perturbaciones del mismo.

2º) Adoptar termopares más precisos, sensibles y de menor tiempo de respuesta, no sólo en el centro del reactor sino también en las pare-

des (microtermopares) que faciliten un conocimiento más exacto de las temperaturas.

3º) Instalar un sistema digital electrónico de conteo para las explosiones en vez del mecánico, pues éste presenta cierta inercia y en algunos casos un excesivo umbral de energía.

4º) Estudiar la influencia de la presión para ver si se puede trabajar en condiciones que permitan la extensión del método al estudio de la ignición por reacción en cadena y de otros fenómenos propios de las bajas presiones (llamas frías, coeficiente de temperatura negativo).

5º) Emplear partículas de sílice en el lecho interno de diámetros superiores e inferiores al empleado en el presente trabajo con la finalidad de operar a velocidades mayores y menores respectivamente. Así se podría ampliar el campo de influencia de dicha variable sobre los fenómenos estudiados.

6º) Emplear un reactor construido totalmente de cuarzo, y evitar de esta manera la dificultad de construir juntos cuarzo-acero.

7º) Intentar, correlacionando los resultados obtenidos con el índice de octano ( 0, para el n-heptano y 100 para el isoctano), determinar las condiciones de ignición de gasolinas comerciales y estudiar la posibilidad de extender el método al estudio del número de octanos de las mismas.



## B. A P E N D I C E

8.1 Calibrados

## 8.1.1. Calibrados del microrrotámetro

El procedimiento seguido para la calibración del microrrotámetro es el rutinario para estos casos. Se hace circular el líquido a utilizar (combustible) por el circuito en el que esta intercalado el dispositivo medidor, fijando diversas alturas en el mismo (indicadas por el flotador) y midiendo el volumen de líquido que ha circulado en un tiempo determinado, por diferencia de lecturas en la bureta. Asimismo se anota la temperatura del líquido a la entrada del microrrotámetro. Los resultados obtenidos para el n-heptano e isoctano se indican en las tablas 8.1 a 8.3, que se utilizan para la construcción de las curvas de calibrado trazadas en las figuras 8.1 y 8.2

Tabla 8.1 Experimento O.1.1.1 Líquido: n-heptano

$h_R$ microrrotámetro	Volumen $cm^3$	Tiempo min	Temperatura ° C	Caudal $cm^3 / hr$
6	37	45	26	50.4
5.5	24.3	36	"	41.3
5	33.5	62	27	32.7
4.5	24.9	60	"	25
4	21.5	66	27	19.5
3.5	14.9	60	"	14.9
3	15.2	69	26	13.3

2.5	9.8	60	27	9.8
2	12.4	120	25	6.2
0	6.7	100.5	"	4

Tabla 8.2 Experimento 0.1.1.2 Líquido: n-heptano

$h_R$ microrrotámetro	Volumen $\text{cm}^3$	Tiempo min.	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Caudal $\text{cm}^3 / \text{hr}$
0	1.8	27.05	18	4
2	6	65.47	17	5.5
2.5	9.6	68.33	18.5	8.4
3	10.3	63.86	14.5	9.7
3.5	12.9	60.05	17	12.9
4	20.1	73.96	14.5	16.3
4.5	21	59.54	15.3	21.3
5	30.5	66.5	14.8	27.5
5.5	20	34.66	18	34.6

Tabla 8.3 Experimento 0.1.1.3 Líquido: iso-octano

$h_R$ microrrotámetro	Volumen $\text{cm}^3$	Tiempo min.	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Caudal $\text{cm}^3 / \text{hr}$
2	1.6	24.18	22	4
2.5	2.6	23	22.5	6.8
2.8	3.3	18.92	23	10.5
3	4.4	23.97	"	11.5
3.2	4.1	17.95	22.6	13.7
3.8	9.5	38.53	22.2	14.8
4	6.5	20.63	23.5	18.9
4.7	8.1	20.76	23	23.4
5.4	12.9	24.78	23.5	31.2
6.2	14.3	20.53	23	41.8

### 8.1.2 Calibrados de los orificios medidores

El tipo de orificios empleados son tubos de vidrio capilares de unos 3 cm. de longitud y de diferentes diámetros de paso de acuerdo con el caudal a medir. La utilización práctica de este tipo de orificio medidor esta basada en que cumplen aproximadamente la relación

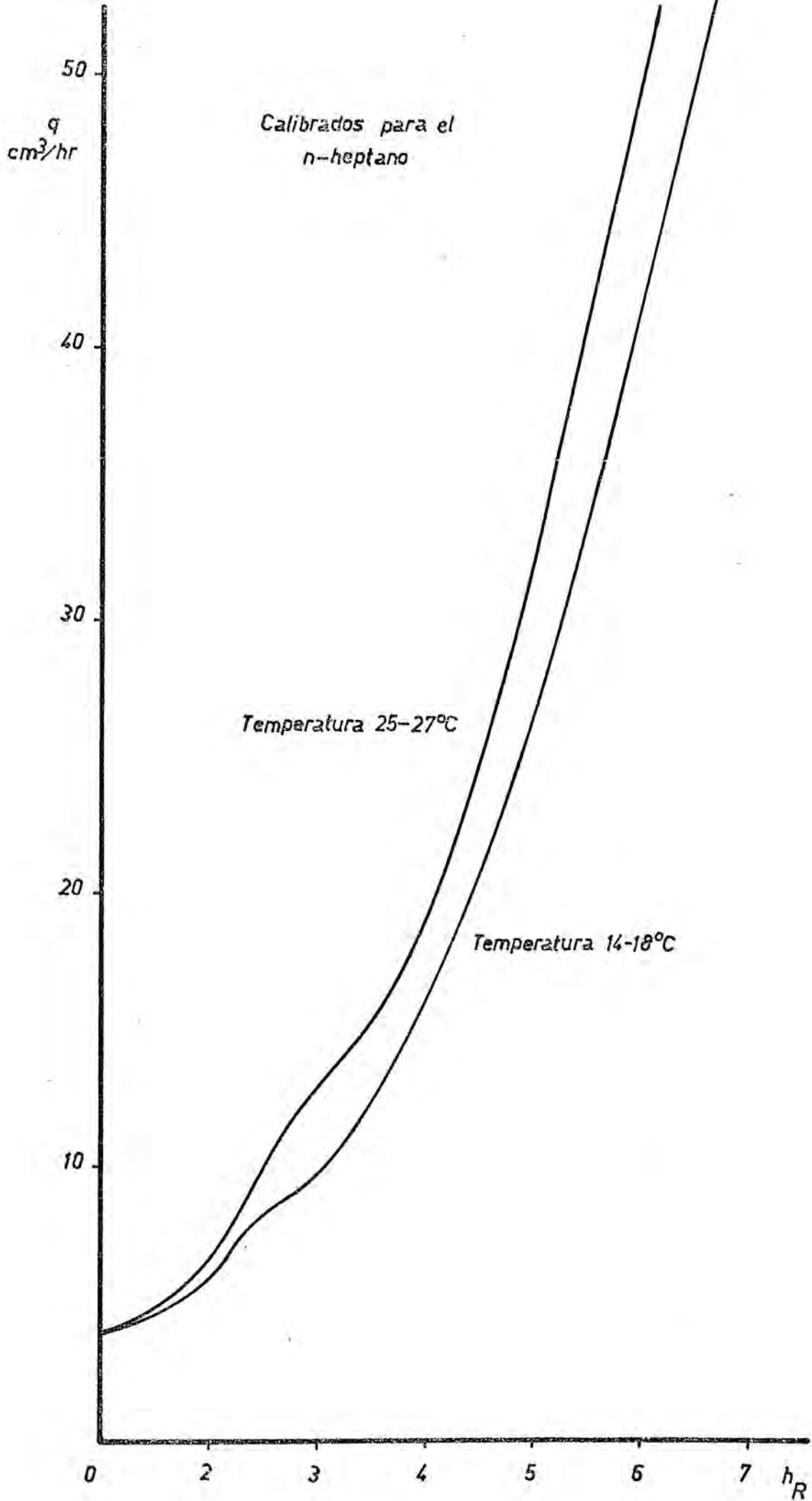


FIG. 8.1

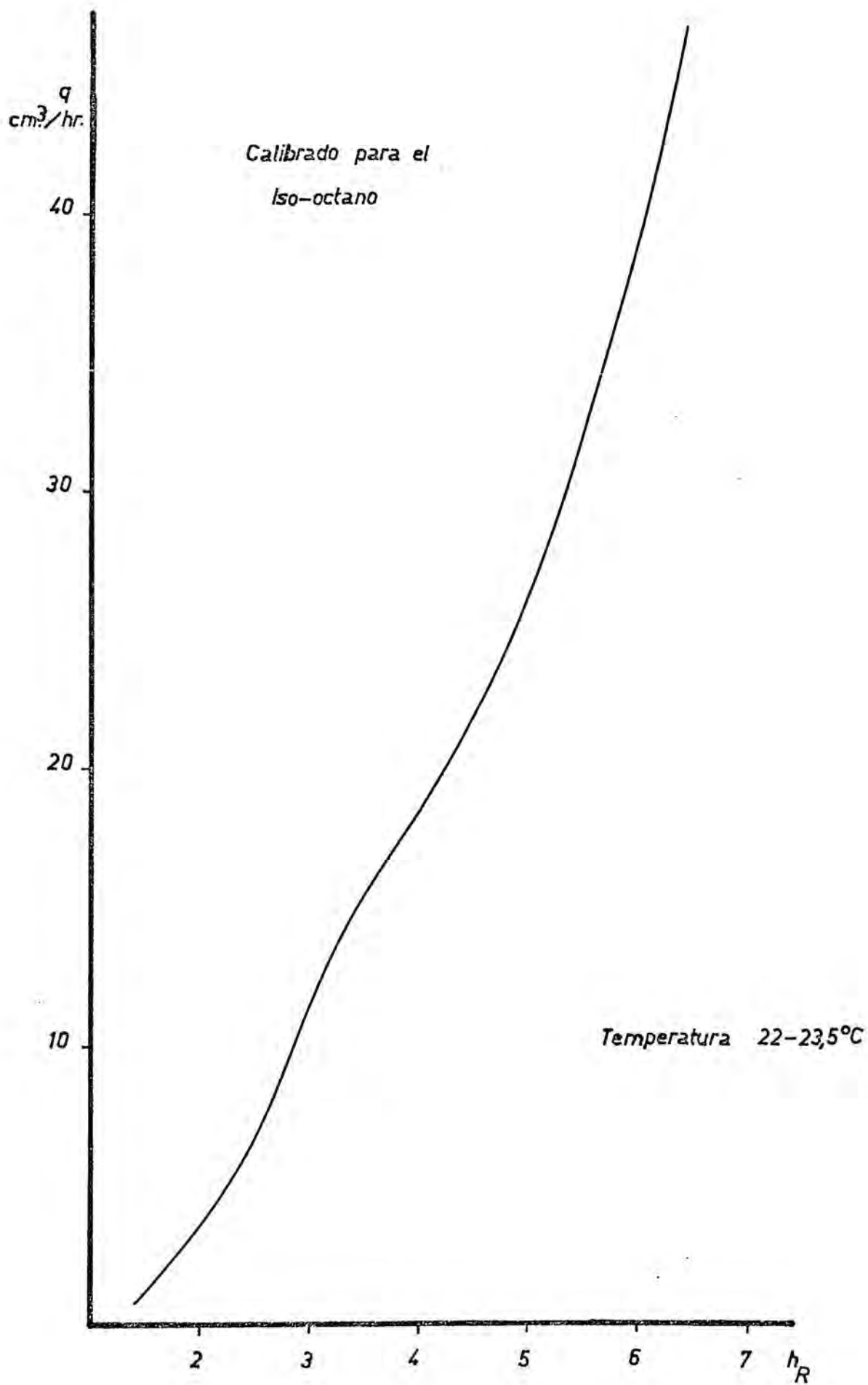


FIG. 8.2.

$$\log q \sqrt{\frac{P_2 M}{T_2}} = \log \text{cte} + \frac{1}{2} \log \Delta h_m \quad (8.1)$$

es decir, la representación gráfica de  $\log q \sqrt{\frac{P_2 M}{T_2}}$  frente a  $\log \Delta h_m$  debe ser una línea recta, de pendiente 1/2. El procedimiento experimental consiste en tomar valores de:  $T_2$ , temperatura post-orificio, presión atmosférica, presión diferencial post-orificio (la suma de las dos anteriores proporcionan  $P_2$ ), altura manométrica de la pérdida de presión del gas al pasar por el orificio,  $\Delta h_m$ , volúmenes y tiempos. Con estos datos se representa en papel doblelogarítmico  $q \sqrt{P_2 M/T_2}$  frente a  $\Delta h_m$  ( $q$ , caudal).

La medida de los caudales gaseosos para el calibrado se ha realizado con un contador de gases hidráulico, marca "Compagnie des Compteurs" de  $q_{\text{máx}} = 500 \text{ dm}^3/\text{hr}$  y  $1 \text{ dm}^3/\text{cicl.}$

Una vez obtenido el gráfico de calibrado, la utilización del mismo es inverso a lo explicado en el calibrado. Se toma un valor de  $\Delta h_m$  y del gráfico, se obtendrá  $q \sqrt{PM/T}$  (se ha suprimido el subíndice 2). Conocidos  $P$  y  $T$  se determina el valor de  $q$ . El gas empleado es aire atmosférico previamente comprimido.

En las tablas 8.4 a 8.6 y en las figuras 8.3 y 8.4 se reseñan los resultados obtenidos en estos experimentos.

Tabla 8.4 Experimento 0.1.2.1.

Diafragma nº 3, Presión atmosférica: 753,2 mm Hg

$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O	Volumen $\text{m}^3 \cdot 10^{-3}$	Tiempo seg	$q \cdot 10^{-6}$ $\text{m}^3/\text{seg}$	T °K	$\sqrt{\frac{PM}{T}}$	$q \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$
63	0.5	42.1	11.88	294.2	8.59	102.5
82	1	66.8	14.97	"	"	128.63
128	"	49.7	20.12	294	"	172.95
163	"	41.6	24.04	"	"	206.63
225	2	71.9	27.82	"	"	239.10
303	"	61.2	32.68	"	"	280.90
328	"	58.7	34.07	293.7	8.60	293.02
351	"	57	35.09	"	"	301.76

385	2	54.4	36.76	293.2	8.60	316.45
426	3	77.4	38.76	"	"	333.62
468	"	73.8	40.65	"	"	349.89
509	"	70.6	42.49	"	"	365.75
568	"	66.5	45.11	"	"	388.3

$$\Delta h_{\text{Hg}} \text{ (mm Hg)} = 0$$

Pendiente de la representación gráfica: 0.584

Tabla 8.5 Experimento 0.1.2.2

Diafragma nº 4, Presión atmosférica: 751.6 mm Hg

$\Delta h_m$ mm H <sub>2</sub> O	Volumen m <sup>3</sup> 10 <sup>-3</sup>	Tiempo seg	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg	T °K	$\sqrt{\frac{PM}{T}}$	$q\sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$
41	1	34.3	29.15	294.2	8.58	250.25
67	"	26.0	38.48	294.7	"	329.86
103	2	39.4	50.76	"	"	435.35
123	"	35.7	56.02	"	"	480.47
165	3	44.6	67.26	"	"	576.88
206	"	39.5	75.95	"	"	651.37
247	4	47.5	84.21	"	"	722.22
265	"	45.7	87.53	"	"	750.66
325	3	30.9	97.09	"	"	832.65
365	5	48.3	103.52	"	"	888.57
468	"	42.3	118.20	"	"	1014.6
523	"	40.3	124.07	"	"	1065.0

$$\Delta h_{\text{Hg}} \text{ (mmHg)} = 0$$

Pendiente de la representación gráfica: 0.574

Tabla 8.6 Experimento 0.1.2.3. Temperatura medidor: 18°C

Diafragma nº 6, Presión atmosférica: 755.2 mmHg

$\Delta h_m$ mmH <sub>2</sub> O	$\Delta h_{\text{Hg}}$ mmHg	Volumen V m <sup>3</sup> 10 <sup>-3</sup>	p.o. m <sup>3</sup> 10 <sup>-3</sup>	Tiempo seg	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg	P mmHg	T °K	$q\sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$
10	2	10	9.86	103.4	96	758.2	288	0.838
20	"	"	"	60.3	164	"	"	1.432
30	"	"	"	50	196	"	"	1.711
50	"	13	13.04	"	256	"	293	2.214
70	3	15	15.02	49.1	306	759.2	"	2.649
90	4.5	17	17.05	"	347	760.7	294	3.003



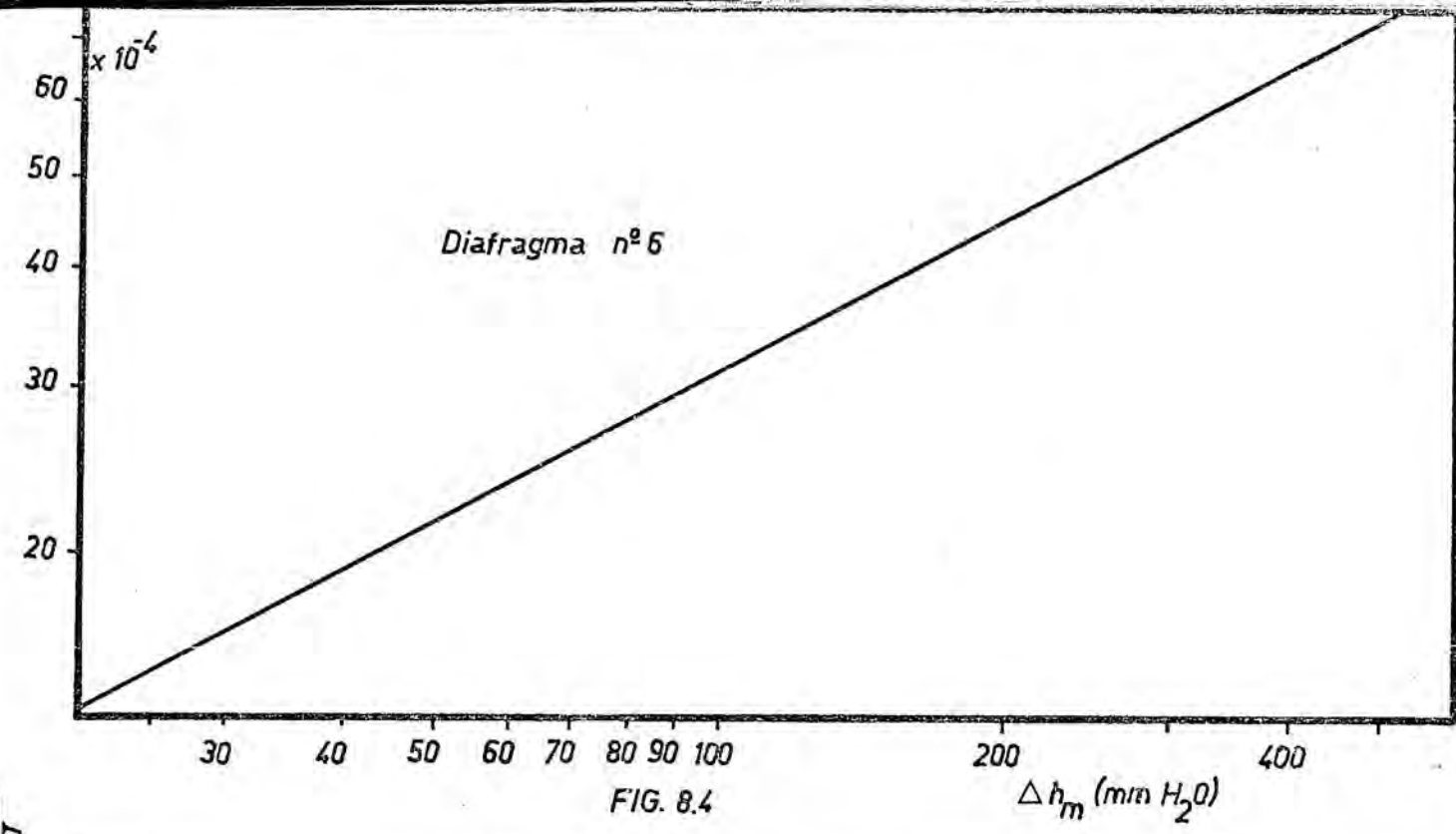


FIG. 8.4

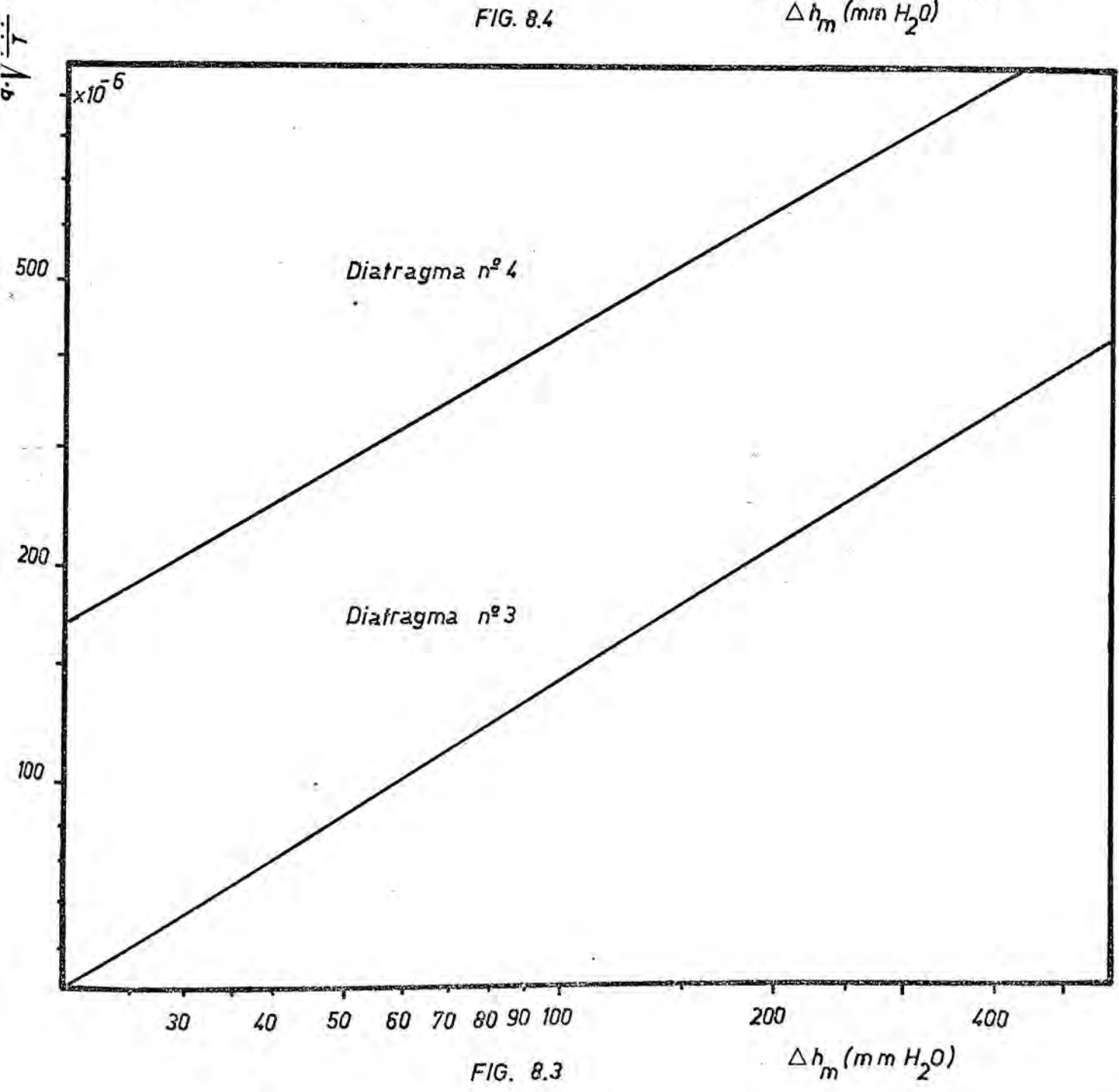


FIG. 8.3

120	8	25	24.99	60.7	411	763.2	294	3.562
150	10	"	24.93	54.1	460	765.2	"	3.992
180	12	"	24.86	48.5	512	767.2	"	4.449
220	13.5	30	29.78	52.2	571	768.7	"	4.967
260	17	"	29.59	47.7	620	774.2	293.5	5.410
300	18	35	34.42	51.1	678	773.2	293	5.882
340	20.5	40	39.21	55.5	706	775.7	"	6.179

Pendiente de la representación gráfica: 0.55

En este último calibrado ha sido necesario corregir el volumen medido en el contador, a las condiciones post-orificio, ya que aparecen cambios en la presión y temperatura respecto a las condiciones en el contador. La corrección se efectúa aplicando la ley de los gases perfectos.

## 8.2 Fluidización.

En el presente apéndice se presentan el procedimiento experimental seguido y los resultados obtenidos para : a) la determinación de las velocidades mínimas de fluidización de los dos lechos de partículas; b) la influencia de la altura sobre la misma, en el lecho interno; y c) las condiciones óptimas de transferencia de calor entre ambos lechos.

En el último apartado de esta sección se confrontan los resultados obtenidos con los deducidos a partir de las ecuaciones teóricas. La bibliografía consultada referente a los temas indicados puede verse en [58], [59] [60], [61], [62] y [63] .

### 8.2.1. Determinación de la velocidad mínima de fluidización en el lecho interno

El procedimiento experimental encaminado a la obtención de velocidades mínimas de fluidización se fundamenta en que al representar gráficamente el logaritmo de la razón entre la pérdida de presión experimental habida al atravesar el fluido el lecho de partículas y la caída de presión teórica (peso del lecho por unidad de superficie) frente al loga

ritmo de la velocidad del gas fluidizante se obtiene una línea integrada por dos rectas (aproximadamente), que se corresponden a dos diferentes estados del lecho. La primera con las partículas en estado estático (lecho fijo) y la segunda con las partículas en movimiento (lecho fluidizado) siendo cero la pendiente de la recta en este caso. La velocidad mínima de fluidización es la que corresponde al punto de corte de dichos tramos rectos.

La técnica experimental utilizada se realiza en tres etapas: 1ª) Se determina, a diferentes velocidades, la pérdida de presión a través de la rejilla,  $\Delta P^*$ , que actúa como soporte de las partículas, pero sin la presencia de éstas; 2ª) Se obtiene, también a diferentes velocidades, la pérdida de presión del conjunto lecho de partículas y rejilla,  $\Delta P''$ ; y 3ª) Se calcula la razón entre la pérdida de presión del lecho de partículas sin rejilla,  $\Delta P_{exp}$  (diferencia entre las obtenidas en las etapas 1ª) y 2ª) ), y la pérdida de presión teórica calculada dividiendo el peso del lecho y la superficie de la columna de fluidización. De la representación gráfica, en papel doble logaritmo, de la razón  $\Delta P_{exp} / \Delta P_{teórico}$  frente a la velocidad  $v$ , se obtiene la mínima de fluidización  $v_{mf}$ .

Los resultados obtenidos 20° C y a 590 ° C se reseñan en las tablas 8.7 a 8.12 y en la figura 8.6

#### Experimento 0.2.1.1

Datos generales:

R, radio interno de la columna:  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ .

S, sección libre de paso:  $4,91 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ .

W, masa de sólido a fluidizar: 0.0865 kg.

$\rho_s$ , densidad real del sólido: 2640 kg/m<sup>3</sup> (determinada con un picnómetro)

$d_p$ , diámetro medio de las partículas:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ .

$$\Delta P_{teor} = \frac{W}{S} = 176,2 \text{ kg/m}^2$$

Temperatura del lecho: 20° C

1ª) Pérdida de presión a través de la rejilla

$T_2 = T_{p.o.} = 296.5^\circ\text{K}$  ,  $P_{atm} = 762.5 \text{ mmHg}$  , diafragma nº3

Tabla 8.7

$\Delta h_{H_2O}$ mmH <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mmHg	$P_{p.o.}$ mmHg	$q\sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg	$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P'$ kg/m <sup>2</sup>
20	0.5	764.2	52	6.02	1.23	1
40	"	"	79.5	9.20	1.87	2.5
60	"	"	102	11.81	2.40	4
90	1	764.7	131	15.16	3.09	5
120	"	"	156	18.05	3.68	6
150	"	"	179	20.72	4.22	8
180	"	"	200	23.15	4.71	9
210	"	"	220	25.46	5.19	10
240	"	"	239	27.66	5.63	11
270	"	"	256	29.63	6.03	12
300	"	"	275	31.83	6.48	12.5
330	"	"	290	33.56	6.84	13.5
360	"	"	307	35.53	7.24	14.5
390	"	"	322	37.27	7.59	15
420	"	"	337	39.0	7.94	15.5
450	"	"	350	40.51	8.25	16
480	1.5	765.2	365	42.23	8.60	17
510	"	"	380	43.96	8.95	18.5
540	"	"	393	45.47	9.26	20
570	"	"	405	46.85	9.54	20.5
600	"	"	420	48.59	9.90	21
630	"	"	432	49.98	10.18	22.5
660	"	"	447	51.72	10.53	23

2ª) Pérdida de presión a través del lecho con rejilla

Tabla 8.8  $T_{p.o.} = 296^\circ\text{K}$  ,  $P_{atm} = 763.7 \text{ mmHg}$ .

$\Delta h_{H_2O}$ mmH <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mmHg	$P_{p.o.}$ mmHg	$q\sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg	$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P''$ mmH <sub>2</sub> O kg/m <sup>2</sup>
20	3.5	767.2	52	6.01	1.22	42
40	5.5	769.2	79.5	9.17	1.87	77
60	8.5	772	102	11.75	2.39	104
120	13	776.5	156	17.92	3.65	174
150	"	"	179	20.56	4.19	178
180	"	"	200	22.97	4.68	183
210	"	"	220	25.27	5.15	184
240	"	"	239	27.45	5.59	"
270	"	"	256	29.40	5.99	187
300	"	"	275	31.58	6.43	189
330	"	"	290	33.31	6.78	183
360	"	"	307	35.26	7.18	187
390	"	"	322	36.98	7.53	190

420	13.5	777	337	38.69	7.88	193
450	14	777.5	350	40.17	8.18	195
480	13.5	777	365	41.91	8.54	186
510	"	"	380	43.63	8.89	188
540	"	"	393	45.12	9.19	196
570	"	"	405	46.50	9.47	201
600	14	777.5	420	48.21	9.82	198
630	"	"	432	49.58	10.1	"
660	"	"	447	51.30	10.45	"

3ª Pérdida de presión a través del lecho sin rejilla.

Tabla 8.9

$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P''$ Kg/m <sup>2</sup>	$\Delta P'$ mm H <sub>2</sub> O	$\Delta P_{exp}$ Kg/m <sup>2</sup>	$\Delta P_{exp}/\Delta P_{teor}$
1.87	77	2.5	74.5	0.42
2.39	104	4	100	0.57
3.07	141	5	136	0.77
3.65	174	6	168	0.95
4.19	178	7.6	170.4	0.97
4.68	183	8.9	174.1	0.99
5.15	184	9.7	174.3	0.99
5.59	"	10.8	173.2	0.98

Experimento 0.2.1.2

Los datos generales de este experimento son los mismos pero con una temperatura de lecho de 590 °C

1ª) Pérdida de presión a través de la rejilla

Tp. o. = 296 °K , P<sub>atm</sub> = 768.5 mm Hg, diafragma nº 3

Tabla 8.10

$\Delta h_{H_2O}$ mm H <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mm Hg	P mm Hg	$q \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg (23°C)	$q \cdot 10^{-6}$ m <sup>3</sup> /seg (590°C)	$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P'$ Kg/m <sup>2</sup>
20	2	773	52	5.99	17.59	3.58	14
30	"	"	66.5	7.65	22.5	4.58	18
40	"	"	79.5	9.15	26.9	5.48	21
50	2.5	773.5	91	10.47	30.78	6.27	26
60	"	"	102	11.74	34.5	7.03	29.5
70	"	"	112	12.89	37.88	7.71	33
80	3	774	122	14.03	41.25	8.40	36
90	"	"	131	15.07	44.29	9.02	39.5
100	"	"	140	16.10	47.33	9.64	42.5
120	"	"	156	17.95	52.74	10.74	49
150	"	"	179	20.59	60.52	12.33	55.5
180	3.5	774.5	200	23	67.60	13.77	60



210	3.5	774.5	220	25.30	74.36	15.14	66
240	4	775	239	27.48	80.76	16.45	71
270	"	"	256	29.43	86.50	17.62	77
300	6	777	275	31.57	92.80	18.90	80.5
330	"	"	290	33.3	97.86	19.93	84
360	6.5	777.5	307	35.24	103.56	21.09	88.5
390	"	"	322	36.96	108.63	22.12	93
420	7	778	337	38.67	113.65	23.15	97
450	"	"	350	40.16	118.03	24.04	101
480	"	"	365	41.88	123.09	25.07	104.5
510	7.5	778.5	380	43.59	128.11	26.09	108

2ª) Pérdida de presión a través del lecho con rejilla

Tabla 8.11

$\Delta h_{H_2O}$ mm $H_2O$	$\Delta H_{Hg}$ mm Hg	$P_{p.p.}$ mm Hg	$q\sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^{-6}$ $m^3/seg$ (20°C)	$q \cdot 10^{-6}$ $m^3/seg$ (590°C)	$q \cdot 10^{-6}$ $m^3/seg$ (590°C)	$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P''$ Kg/m <sup>2</sup>
10	11.5	782.5	33.7	3.86	11.34	2.31	110
18	9	781	49	5.61	16.48	3.36	156
20	12	783	52	5.95	17.48	3.56	157
30	14	785	66.5	7.60	22.33	4.55	169
40	"	"	79.5	9.08	26.69	5.44	175
50	14.5	785.5	91	10.39	30.54	6.22	182
60	15	786	102	11.64	34.22	6.97	186
70	"	"	112	12.79	37.58	7.65	193
80	"	"	122	13.93	40.93	8.34	197
90	15.5	786.5	131	14.95	43.94	8.95	201
100	"	"	140	15.98	46.96	9.56	206
120	16	787	156	17.80	52.31	10.65	213
150	16.5	787.5	179	20.41	60	12.22	221
180	17	788	200	22.80	67.02	13.65	227
210	18	789	220	25.07	73.67	15.0	234
240	"	"	239	27.23	80.04	16.3	240

3ª) Pérdida de presión a través del lecho sin rejilla

Tabla 8.12

$v \cdot 10^{-2}$ m/seg	$\Delta P''$ Kg/m <sup>2</sup>	$\Delta P''$ Kg./m <sup>2</sup>	$\Delta P_{exp}$ Kg/m <sup>2</sup>	$\Delta P_{exp}/\Delta P_{teor.}$
2.31	110	9	101	0.57
3.36	156	13	143	0.81
3.56	157	14	"	"
4.55	169	18	151	0.86
5.44	175	21	154	0.87
6.22	182	25	157	0.89



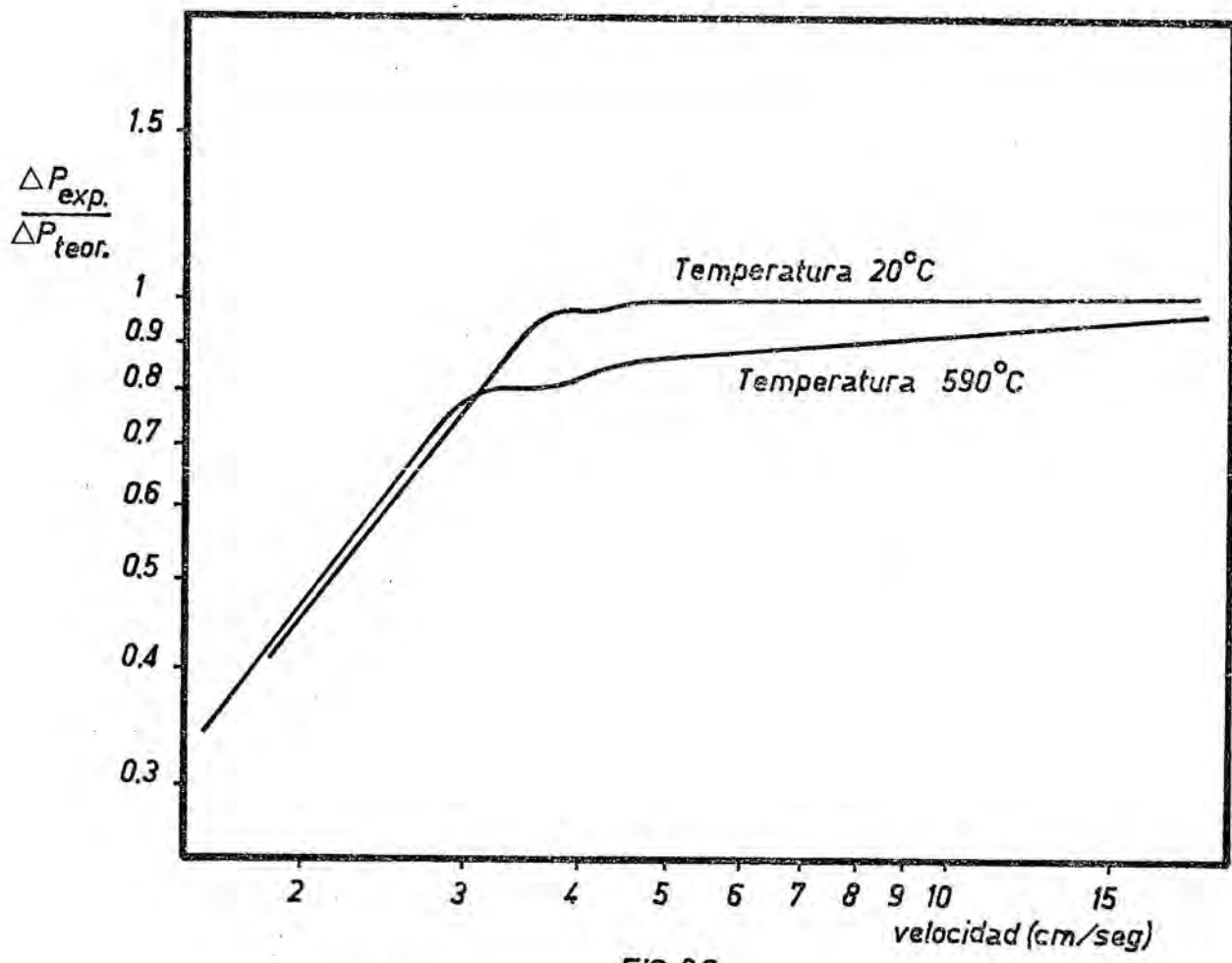


FIG. 8.6

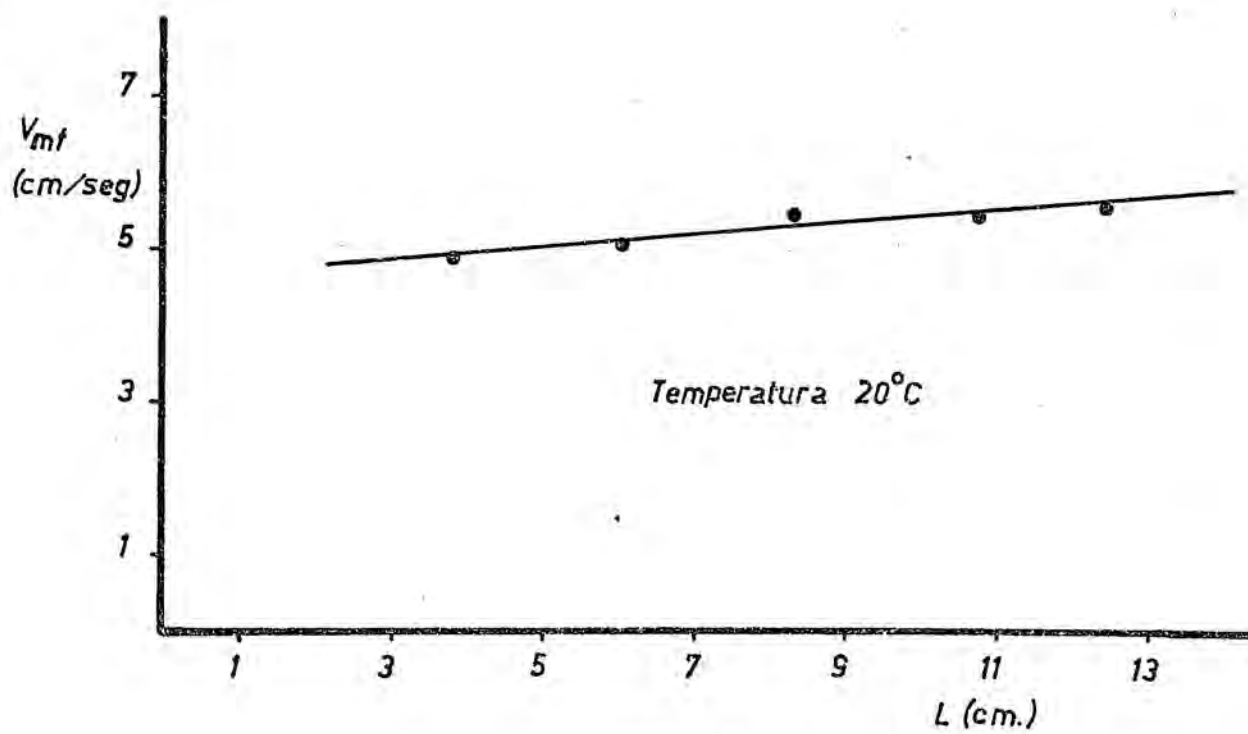


FIG. 8.7

6.97	186	29	157	0.89
7.65	193	32	161	0.91
8.34	197	35	162	0.92
8.95	201	39	"	"
9.56	206	42	164	0.93
10.65	213	48	165	0.94
12.22	221	55	166	"
13.65	227	59	168	0.95
15	234	65	169	0.96
16.30	240	70	170	"

De la gráfica 8.6 se deducen las velocidades mínimas de fluidización, presentándose en la tabla 8.13.

Tabla 8.13

Experimento nº	Caudal mínimo de fluidización $10^{-6} (m^3/seg)$	Velocidad mínima de fluidización $m/seg \cdot 10^{-2}$	Temperat. lecho °C
0.2.1.1	19-22	3.9-4.5	20
0.2.1.2	16.7 - 18.2	3.4-3.7	590

Se observa una ligera disminución de  $v_{mf}$  al aumentar la temperatura a causa del cambio producido en las propiedades físicas del fluido.

No obstante, es difícil la determinación experimental exacta de la velocidad mínima, ya que no es posible precisar en que punto empieza a manifestarse la fluidización.

En el presente trabajo se ha tomado como referencia para proyectar los restantes experimentos una velocidad mínima de fluidización a 590°C igual a  $4 \cdot 10^{-2} m/seg.$ , valor algo superior al encontrado experimentalmente, pero que asegura una fluidización más eficiente, que la correspondiente a la zona de transición.

Las velocidades de trabajo escogidas con de 2, 3, 4, 5, 6 y 7 veces la mínima que permiten una fluidización eficiente, siendo además las más recomendadas en la bibliografía, no alcanzándose en ningún caso la velocidad de arrastre para las partículas. Las eficacias de la flui-

dización y las expansiones teóricas correspondientes a estas velocidades se detallan en la siguiente tabla:

Tabla 8.14

nº de veces la velocidad mínima de fluidización	Eficacia  %	Expansión  %
2	18	12
3	26	18
4	32	25
5	38	32
6	42	40
7	46	49

Los valores de la última columna permiten calcular las alturas de lecho que deben de existir cuando se varían las velocidades, con el fin de mantener siempre el mismo tiempo de residencia para la mezcla gaseosa en el lecho fluidizado.

### 8.2.2 Influencia de la altura de lecho fijo sobre la velocidad mínima de fluidización

Las variaciones que puede experimentar la velocidad mínima de fluidización, al variar la altura de lecho de partículas, se han estudiado determinando las velocidades mínimas a diferentes alturas. Las propiedades de las partículas sólidas son idénticas a las ya utilizadas en las anteriores experiencias, si bien la columna de fluidización tiene un diámetro algo mayor ( $3 \cdot 10^{-2}$  m).

Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 8.15.

Tabla 8.15 Experimento 0.2.2.1

$T_{po} = 293^{\circ}K$ ,  $P_{atm} = 762.8$  mm H<sub>2</sub>O, diafragma nº 3

L cm	$\Delta h_{H_2O}$ mm H <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mm Hg	$q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} 10^{-6}$	$q \cdot 10^{-6}$ m 3/seg	$v \cdot 10^{-2}$ m/seg
3.8	350	5	300	34.6	4.9
6	378	10	315	36.3	5.1
8.3	418	14	336	38.7	5.5

10.7	424	18	338	38.9	5.5
12.4	434	20	344	39.6	5.6

En la figura 8.7 se ha representado gráficamente las velocidades frente a la altura obteniéndose una línea recta de pendiente prácticamente nula (0.08). Se deduce entonces, que la altura de lecho fijo no influye prácticamente en la velocidad mínima de fluidización.

### 8.2.3 Determinación de la velocidad mínima de fluidización en el lecho externo.

En este caso no se ha seguido el procedimiento usual descrito en el apartado 8.2.1. por varias razones. Así, la pérdida de presión a través de la rejilla será francamente despreciable frente a la que se producirá en el lecho (40 cm de altura). También existe la dificultad de obtener las velocidades ya que es difícil determinar con exactitud la sección libre de paso, debido a la presencia del tubo interno (camisa de acero) y de los elementos calefactores inmersos en el lecho.

El procedimiento seguido es obtener directamente la pérdida de presión global producida a distintos caudales volumétricos. Las partículas sólidas utilizadas tienen un diámetro medio de 0.33 mm y su densidad es la indicada para las del lecho interno.

Los resultados encontrados se reseñan en la tabla 8.16

Tabla 8.16 Experimento 0.2.3.1

$T_{p.o.} = 294^{\circ}K$ ,  $P_{atm} = 758.5$  mmHg, diafragma nº6

$\Delta h_{H_2O}$ mmH <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mmHg	$P_{p.o.}$ mmHg	$q \sqrt{\frac{PM}{T}}$	$q \cdot 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /seg	$\Delta P_{exp.}$ mmHg
10	14.5	773	8.38	0.96	14
20	21.5	780	14.32	1.64	18.5
30	25.5	784	17.11	1.95	22.5
40	29.5	788	19.9	2.26	26.0
50	33.5	792	22.14	2.51	29.0
60	38.5	797	24.6	2.78	33.0
80	43.5	802	28.8	3.24	37.0

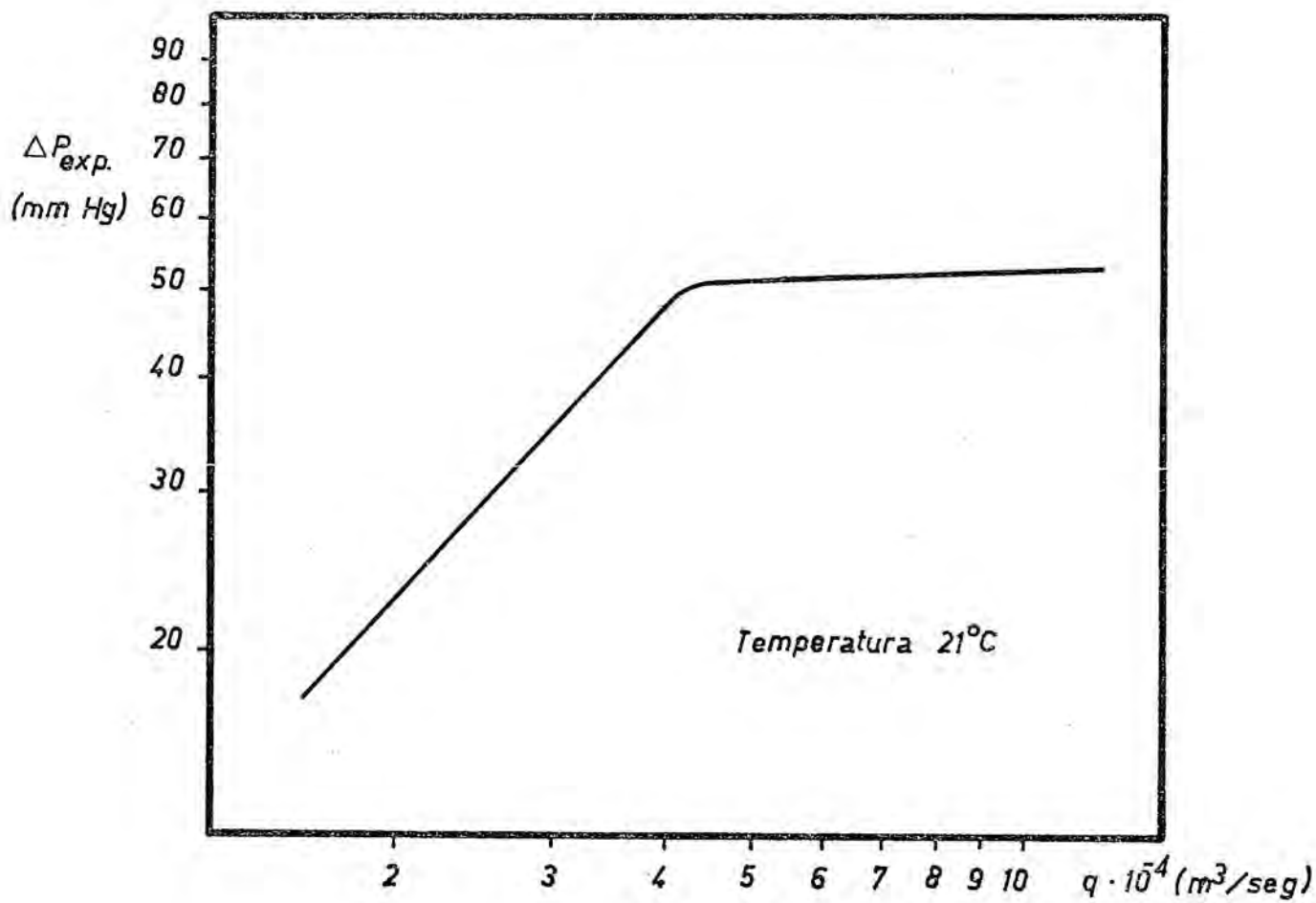


FIG. 8.8

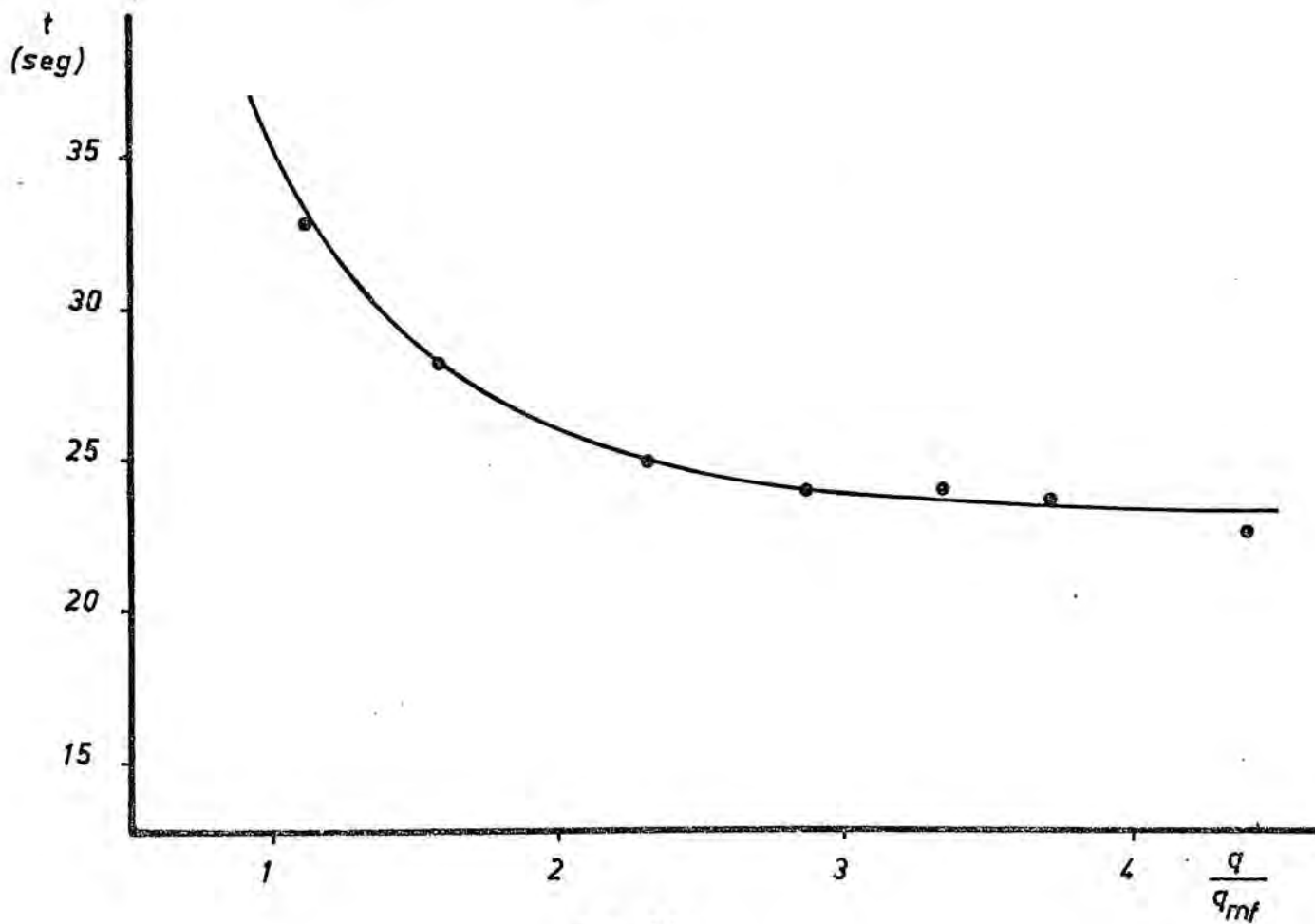


FIG. 8.9

100	51.0	809.5	32.2	3.61	43.0
120	57.0	815.5	35.6	3.98	48.5
140	61.5	820	38.5	4.29	51.0
160	63.0	821.5	41.4	4.61	51.0
180	65.0	823.5	44.5	4.95	51.0
200	67.0	825.5	46.9	5.21	51.0
220	68.5	827	49.67	5.51	51.0
240	70.0	828.5	51.3	5.69	52.0
280	73.0	831.5	56.0	6.20	52.5
320	76.5	835	60.0	6.63	52.0
360	80.0	838.5	64.0	7.06	52.0

En la figura 8.8 se ha representado la caída de presión  $\Delta P_{exp}$ , frente al caudal,  $q$ . El caudal elegido a 20°C, que asegura la fluidización es  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{seg}$ . Ahora bien, como ya se observó en el apartado 8.2.1. el caudal mínimo de fluidización disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura. Aproximadamente al pasar de 20° a 600° C, el descenso es, - utilizando aire como gas fluidizante, del orden del 10 al 15 %. Luego el caudal elegido se convierte a 600°C en  $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{seg}$ , que a la temperatura del diafragma (20°C) toma el valor de  $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{seg}$ .

#### 8.2.4 Transferencia de calor entre los lechos fluidizados

Estos experimentos están encaminados a confirmar la elección del caudal fluidizante en el lecho externo, con el fin de evitar, una excesiva e innecesaria consumición de energía, y el arrastre de las partículas, en el caso de utilizar caudales excesivos.

El método empleado consiste en establecer previamente el equilibrio térmico entre el lecho externo y el interno a una temperatura de unos - 600°C. A continuación, se elimina la calefacción que hace posible el equilibrio, y para un caudal determinado en el lecho externo se mide el tiempo necesario para que la temperatura del lecho interno descienda 100°C - aproximadamente.

Los resultados hallados se presentan en la tabla 8.17 y gráficamente en la figura 8.9



Tabla 8.17 Serie 0.2.4

Experimento nº	$\Delta h_{H_2O}$ mm H <sub>2</sub> O	$\Delta h_{Hg}$ mm Hg	$q \sqrt{\frac{PM}{T}} 10^{-3}$	$q \cdot 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /seg	$\frac{q}{q_{mf}}$	t min	Gradient °C
1	20	50	1.37	1.54	1.1	33.5	12
2	40	52	2	2.24	1.6	28.5	12
3	80	55	2.88	3.23	2.3	25	14
4	120	62	3.55	3.96	2.83	24	10
5	200	70	4.68	5.2	3.7	23.8	10
6	280	80	5.6	6.18	4.4	22.5	10
7	160	65	4.15	4.62	3.3	24.3	9

Se encuentra que la transferencia de calor (menos tiempo para el descenso de temperaturas citado) aumenta rápidamente al incrementar el caudal de 1 a 3 veces el mínimo de fluidización, siendo a partir de este prácticamente constante hasta llegar a un caudal de 5 veces el mínimo.

El caudal de trabajo seleccionado para el lecho externo es de 3 veces el mínimo y su valor será <sup>en</sup> las condiciones del disfragma 4.2.  $10^{-4}$  m<sup>3</sup>/seg.

### 8.2.5 Comparación con la teoría

Se han calculado también las velocidades mínimas de fluidización empleando la ecuación de Leva [58], con la finalidad de probar, que los datos proporcionados por la teoría son del mismo orden que los experimentales, y de este modo determinar teóricamente aquellos resultados que presentan dificultades en su obtención experimental. La expresión de Leva calcula directamente el caudal másico mínimo de fluidización por la expresión

$$G_{mf} = 4.507 \cdot 10^{-4} d_p^{1.802} \frac{[\rho (P_s - \rho)]^{0.94}}{\mu^{0.88}} \quad (8.2)$$

El valor obtenido debe corregirse para módulos de Reynolds  $G_{mf} d_p / \mu$  superiores a 5 (véase [58]).

En la tabla 8.18 se presentan y comparan los resultados obtenidos

a 20°C y 600°C, con  $d_p = 2 \cdot 10^{-4}$  m. y  $\rho_s = 2640$  kg/m<sup>3</sup>

Tabla 8.18

Temperatura °C	$\rho$ (aire) kg/m <sup>3</sup>	$\mu$ (aire) kg/m hr	$G_{mf}$ kg/m <sup>2</sup> hr	Re	$v_{mf}$ (teórico) 10 <sup>-2</sup> m/seg	$v_{mf}$ (exp.) 10 <sup>-2</sup> m/seg
20	1.3	0.065	195	0.6	4.2	4.2
600	0.4	0.14	32.9	0.05	2.3	3.5

Por tanto, la teoría puede calcular el orden de magnitud de las velocidades. De este modo, se utiliza para la obtención de las velocidades límites, en las que se empieza a producir el arrastre neumático de las partículas sólidas. En régimen laminar la expresión que proporciona la velocidad límite, véase Kunii-Levenspiel [60], es

$$v_L = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (8.3)$$

A 20°C el valor obtenido es 2.04 m/seg ( $d_p = 1.6 \cdot 10^{-4}$  m.), unas 50 veces el valor mínimo de fluidización. A 600°C la velocidad límite es de  $9.4 \cdot 10^{-1}$  m/seg, 40 veces la mínima. Se puede asegurar que, en las condiciones de trabajo seleccionadas 2,3,...,7 veces el valor mínimo, no se producirá el arrastre de las partículas del lecho.

El estudio realizado sobre la determinación de la altura mínima que rida en el lecho para alcanzar el equilibrio térmico entre las partículas y el fluido (sección 6.1) se ha escogido la de 6 cm., no por medida directa del equilibrio, sino más bien por consideraciones mecánicas del aparato empleado. A continuación se efectuará teóricamente un estudio similar, independientemente del aparato.

El cálculo de la transferencia de calor partícula-fluido requiere conocer el valor del coeficiente de transferencia,  $h_p$ , entre ellos. Ahora bien,  $h_p$  es de difícil determinación debido a la dificultad de medir la temperatura de las partículas, así como de la superficie real de las mismas. No se han encontrado expresiones generales para hallar el coeficien-

te de transmisión, y de lo único de que se dispone son de correlaciones, halladas experimentalmente, que relacionan el número de Nusselt, con el de Reynolds, Prandtl y el de Galileo (o Arquímedes).

De las numerosas correlaciones existentes en la bibliografía, las que más se ajustan a las condiciones experimentales del presente trabajo son (expresadas en orden creciente de no uniformidad del lecho), las debidas a

1) Ruckenstein y Teoreanu [63]

$$Nu_p = 0.426 Re_p^{0.3} Pr^{1/3} Ga_p^{0.17} \quad (8.4)$$

válida para  $Re_p Ga_p < 2.15$

(el subíndice p indica respecto de las partículas)

2) Richardson y Ayers [63]

$$Nu_p = 0.054 Re_p^{1.28} \quad (8.5)$$

3) Kettering [63]

$$Nu_p = 0.0135 Re_p^{1.3} \quad (8.6)$$

4) Wamsley y Johanson [62]

$$h_p = 4.3 d_p^{1.27} \quad (d_p \text{ en mm.}) \quad (8.7)$$

5) Fedorov [62]

$$Nu_p = 1.25 \cdot 10^{-3} Re_p^{1.66} \quad (8.8)$$

Una expresión general sugerida por Kunii-Levenspiel [60] para determinar la altura mínima precisa de lecho necesaria para alcanzar el equilibrio es

$$\ln \frac{T_g - T_p}{T_i - T_p} = - \frac{Nu_p}{Pr_p Re_p} \frac{6(1 - \epsilon_m)}{\phi_s} \frac{L_m}{d_p} \quad (8.9)$$

Otra expresión similar es la utilizada por Zabrodsky [63]

$$\frac{T_i - T_e}{(\Delta T)_m} = - \frac{Nu_p}{Pr Re_p} \cdot \frac{6(1 - \epsilon_m)}{\phi_s} \cdot \frac{L_m}{d_p} \quad (8.10)$$

en la que

$$(\Delta T)_m = \frac{T_i - T_p - 3}{2.3 \log \frac{T_i - T_p}{3}}$$

Las alturas teóricas obtenidas, suponiendo  $T_i = 150^\circ\text{C}$  para la entrada de gas al lecho y  $T_e = 600^\circ\text{C}$  en la salida, con las expresiones de Kunii - Levenspiel y de Zabrodsky, utilizando las diversas correlaciones (8.4) a (8.8) se representan en la siguiente tabla

Tabla 8.19  $L_m$  en cm.

Correl. Expresión	Ruckenstein- Teoreanu	Richardson- Ayers	Kettering	Wamley- Johanson	Fedorov
Kunii- Levenspiel	0.064	0.39	1.55	3.0	18
Zabrodsky	0.06	0.49	1.98	3.9	33

Por tanto se observa que la altura de trabajo elegida asegura, comparando con estos resultados teóricos, el equilibrio térmico entre el gas fluidificante y las partículas sólidas, excepto en el caso de lechos excesivamente no uniformes (Fedorov).

### 8.3. Listado y organigrama.

En este apéndice se recoge el programa para ordenador escrito según el método de cálculo desarrollado en la sección 3.2, válido bajo las hipótesis y condiciones expresadas en esa sección.

El programa está escrito en lenguaje Fortran IV y ha sido ejecutado

por un ordenador IBM 360/30, en el Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona.

Los parámetros de entrada al programa junto con otros valores introducidos se han reseñado en la sección 6.1.

El proceso de cálculo seguido por el programa se indica en el organigrama que se presenta al final del listado.

```

0001 DIMENSION G(7),A(7),B(7),C(7),D(7),DP(7),FI(7),CHI(7),SFI(7),CHIO(
17),RFI(7),RCHI(7)
0002 READ (1,12) VIN,DELTA,HDEL,DEMAX,DCMAT,EDM,DLAX,NMAX,ENE
0003 12 FORMAT (7F9.0,13,F6.0)
0004 DO 10 I=2,6
0005 F=FLOAT(I)
0006 G(I)=VIN/(0.04-0.0016*((F-2.))**2))
0007 IF(1.GT.2) GO TO 7
0008 A2=4.*G(2)
0009 B2=1.-4.*G(2)
0010 GO TO 10
0011 7 A(I)=G(I)*(1.+1./(2.*(F-2.)))
0012 B(I)=1.-2.*G(I)
0013 C(I)=G(I)*(1.-1./(2.*(F-2.)))
0014 10 CONTINUE
0015 17 DELTA=DELTA+HDEL
0016 DELMA=DCMAT
0017 27 DELMA=DELMA+EDM
0018 SFI(7)=0.
0019 CHIO(7)=1.
0020 DO 20 I=2,6
0021 D(I)=G(I)*0.04*DELTA
0022 DP(I)=G(I)*0.04*DELMA
0023 SFI(I)=0.
0024 CHIO(I)=1.
0025 20 CONTINUE
0026 WRITE (3,2) DELTA,DELMA
0027 2 FORMAT (1H1,43X,DELTA,3X,F7.4,3X,DELMA,3X,F7.4,///,19,2,14X
1,13,14X,4,14X,5,14X,6,14X,7,/)
N=0
0028 37 N=N+1
0029 K=1
0030 15 IF(K.GT.15) GO TO 5
0031 IF(K.GT.1) GO TO 40
0032 DO 30 I=2,7
0033 IF(I.LT.7) GO TO 13
0034 FI(7)=0.
0035 X=CHIO(7)
0036 J=1
0037 Y=X
0038

```



```

0039 46 DCH7=2.+0.04*DELMA*EXP(FI(7))*ENE*((X)**(ENE-1.))
0040 X=X-(2.*X-2.*CHI(6)+0.04*((X)**ENE)*DELMA*EXP(FI(7)))/(DC_7)
0041 IF(X.GT.0.) GO TO 86
0042 CHI(7)=0.
0043 GO TO 30
0044 86 IF((ABS(X-Y))/X).LT.0.001) GO TO 6
0045 Y=X
0046 IF(J.LT.20) GO TO 16
0047 WRITE (3,26) J
0048 26 FORMAT (1H ,18X,I2,'NO COVERGE NRCHI')
0049 GO TO 30
0050 16 J=J+1
0051 GO TO 46
0052 6 CHI(7)=X
0053 GO TO 30
0054 13 IF(I.GT.2) GO TO 36
0055 FI(2)=A2*SFI(3)+B2*SFI(2)+D(2)*EXP(SFI(2))*((CHIO(2))*EN)
0056 CHI(2)=A2*CHIO(3)+B2*CHIO(2)-DP(2)*EXP(SFI(2))*((CHIO(2))*ENE)
0057 GO TO 30
0058 36 FI(I)=A(I)*SFI(I+1)+B(I)*SFI(I)+C(I)*SFI(I-1)+D(I)*EXP(SFI(I))*((C
1HIC(I))*ENE)
CHI(I)=A(I)*CHIO(I+1)+B(I)*CHIO(I)+C(I)*CHIO(I-1)-DP(I)*E,P(SFI(I)
1))*((CHIO(I))*ENE)
30 CONTINUE
DO 40 I=2,7
IF(I.LT.7) GO TO 23
RFI(7)=0.
GO TO 40
23 X=FI(I)
J=1
Y=X
63 IF(I.GT.2) GO TO 53
DER2=(D(2)/2.)*EXP(X)*((CHI(2))*ENE)-(1.+2.*G(2))
IF(DER2.GT.-0.1) GO TO 55
X=X-(2.*G(2)*(SFI(3)+FI(3))+1.-2.*G(2))*SFI(2)-(1.+2.*G(2))*X+(D(
12)/2.)*(EXP(SFI(2))*((CHIO(2))*ENE)+EXP(X)*((CHI(2))*EN)))/(DER
22)
GO TO 43
53 DES=(D(I)/2.)*(EXP(X)*((CHI(I))*ENE)-(1.+G(I))
IF(DES.GT.-0.1) GO TO 55

```

```

0075 X=X-((A(I)/2.)*(FI(I+1)+SFI(I+1))+(C(I)/2.)*(SFI(I-1)+FI(I-1)))+(1.
      1-G(I))*SFI(I)+(D(I)/2.)*(EXP(X))*((CHI(I))*ENE)+(EXP(SFI(I)))*((CHI
0076 30(I))*ENE))-((1.+G(I))*X)/(DES)
0077 43 IF((ABS(X-Y))/X).LT.0.001) GO TO 55
0078 Y=X
0079 IF(J.LT.25) GO TO 83
0080 WRITE (3,19) J
0081 19 FORMAT(1H,18X,I2,5X,'NO CONVERGE')
0082 GO TO 40
0083 83 J=J+1
0084 GO TO 63
0085 55 RFI(I)=X
0086 40 CONTINUE
0087 DO 50 I=2,7
0088 IF(I.LT.7) GO TO 24
0089 X=CHI(7)
0090 J=1
0091 Y=X
0092 94 IF(I.LT.7) GO TO 64
0093 DRCH7=2.+0.04*DELMA*EXP(RFI(7))*ENE*((X)**(ENE-1.))
0094 X=X-(2.**X-2.*RCHI(6)+0.04*((X)**ENE)*DELMA*EXP(RFI(7)))/(RCH7)
0095 GO TO 44
0096 24 X=CHI(I)
0097 J=1
0098 Y=X
0099 64 IF(I.GT.2) GO TO 54
0100 DC2=(1.+2.*G(2))+((DP(2)/2.)*ENE*((CHI(2))*((ENE-1.))*EXP(RFI(2)))
      X=X-((1.+2.*G(2))*G(2))*((CHIO(3)+CHI(3))-((1.-2*G(2))*HIO(2))+
0101 2DP(2)/2.)*((X**ENE)*EXP(RFI(2))+CHIO(2)*EXP(SFI(2)))/(DC
      GO TO 44
0102 54 DCO=(1.+G(I))+((DP(I)/2.)*ENE*((X)**(ENE-1.))*EXP(RPI(I))
      X=X-((1.+G(I))*X-((A(I)/2.)*(CHIO(I+1)+CHI(I+1))-((C(I)/2.)*(CHIO(I-
0103 21)+CHI(I-1))-((1.-G(I))*CHIO(I)+(DP(I)/2.)*((CHI(I))*ENE)*EXP(SF
      3I(I))+((X)**ENE)*EXP(RFI(I)))/(DCO)
0104 44 IF(X.GT.C.) GO TO 32
0105 RCHI(I)=0.
0106 GO TO 50
0107 32 IF((ABS(X-Y))/X).LT.0.001) GO TO 65
0108 Y=X
0109 IF(J.LT.20) GO TO 84

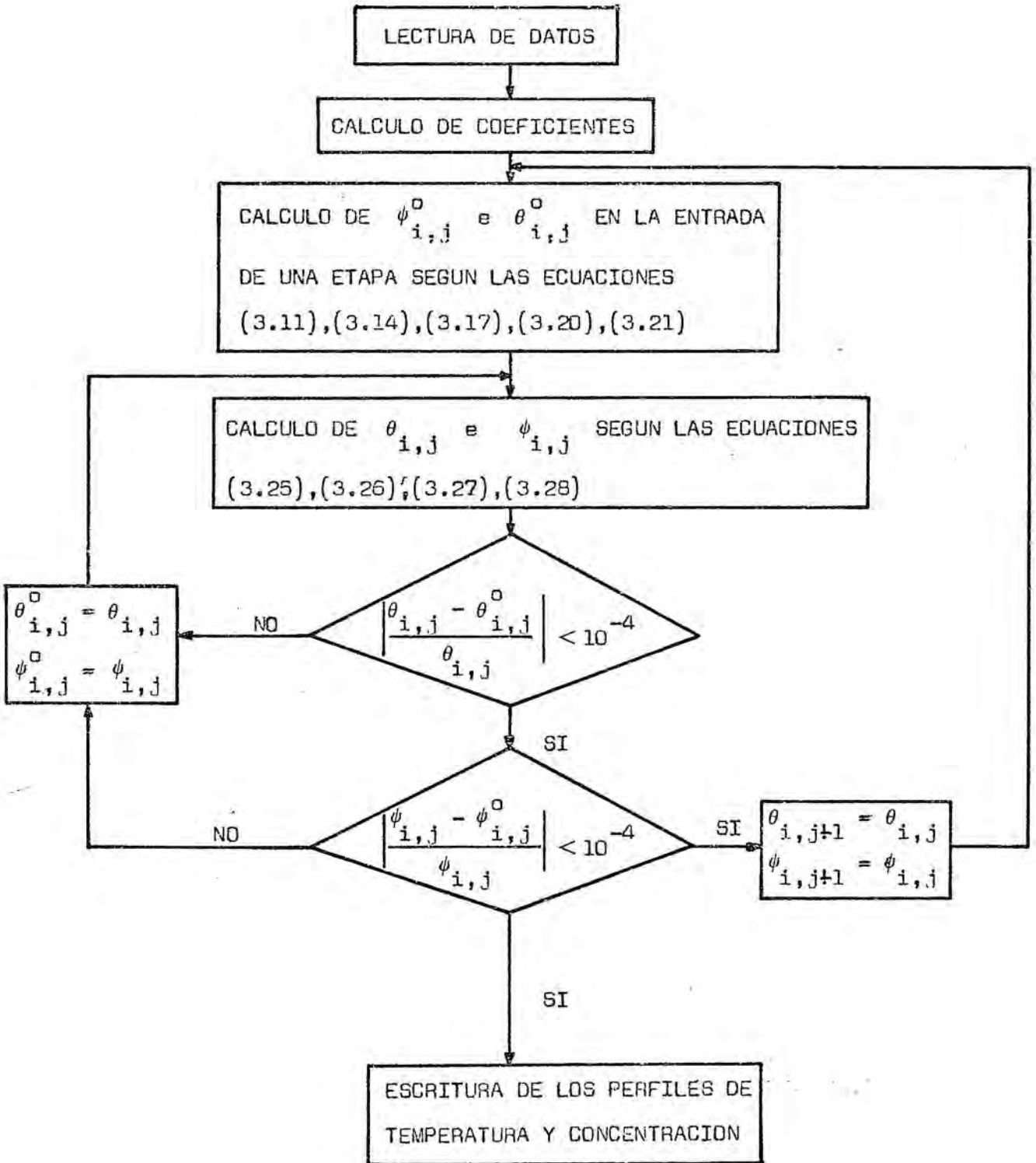
```

```

0110 WRITE (3,31) J
0111 FORMAT (1H ,18X,I2,5X,I2,5X,'NO CONVERGE')
0112 GO TO 50
0113 84 J=J+1
0114 GO TO 94
0115 RCHI(I)=X
0116 50 CONTINUE
0117 DO 60 I=2,6
0118 IF(RCHI(I).LT.0.) GO TO 60
0119 IF((ABS(RFI(I))-FI(I))/RFI(I)).GT.0.0001) GO TO 74
0120 IF((ABS(RCHI(I))-CHI(I))/RCHI(I)).LT.0.0001) GO TO 60
0121 74 K=K+1
0122 DO 70 I=2,7
0123 FI(I)=RFI(I)
0124 CHI(I)=RCHI(I)
0125 70 CONTINUE
0126 GO TO 15
0127 60 CONTINUE
0128 DO 90 I=2,7
0129 SFI(I)=RFI(I)
0130 CHIO(I)=RCHI(I)
0131 90 CONTINUE
0132 5 WRITE (3,4) N,(RFI(I),I=2,7),K
0133 4 FORMAT (1H ,3X,I3,3X,6F15.5,3X,I2)
0134 WRITE (3,9) N,(RCHI(I),I=2,7),K
0135 9 FORMAT (1H ,3X,I3,3X,F10.5,5X,F10.5,5X,F10.5,5X,
2F10.5,8X,I2)
0136 DO 100 I=2,7
0137 IF (RCHI(I).GT.0.) GO TO 88
0138 100 CONTINUE
0139 GO TO 75
0140 88 DO 80 I=2,6
0141 IF(RFI(I).GT.8.) GO TO 75
0142 80 CONTINUE
0143 IF(N.LT.NMAX) GO TO 37
0144 75 IF(DELTA.LT.DLAX) GO TO 27
0145 IF(DELTA.GT.DEMAX) GO TO 25
0146 GO TO 17
0147 25 STOP
0148 END

```

ORGANIGRAMA



#### 8.4 Resultados.

La presentación de todos los resultados obtenidos por ordenador sería extraordinariamente excesiva y a la vez de gran monotonía, por lo que se ha optado discutir los casos más relevantes de una forma gráfica, (véase sección 6.1). En el presente apéndice se muestra, como un simple ejemplo, los perfiles de temperatura y concentración obtenidos por el ordenador cuando  $\delta = 5$  y  $B = 5000$ . Se trata de un caso típico en que se alcanza la ignición, no habiendo influencia por consumición, dado el valor elevado de  $B$ . Se observa que el proceso de cálculo se detiene en la etapa 80; una siguiente etapa daría probablemente cantidades que no serían aceptadas por el ordenador (exponent overflow exception) ya que los valores calculados actúan como exponentes de la función exponencial. En la columna situada a la derecha se indica el número de veces que se ha recalculado la etapa.

DELTA 5.0000 DELMA 0.0010

	2	3	4	5	6	7
1	0.01263	0.01318	0.01514	0.02033	0.03132	0.0
2	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	0.99999	0.99997
3	0.02556	0.02672	0.03091	0.04147	0.05695	0.0
4	1.00000	1.00000	0.99999	0.99999	0.99998	0.99996
5	0.03882	0.04065	0.04728	0.06284	0.07850	0.0
6	0.99999	0.99999	0.99999	0.99999	0.99997	0.99995
7	0.05243	0.05500	0.06422	0.08411	0.09709	0.0
8	0.99999	0.99999	0.99999	0.99998	0.99997	0.99995
9	0.06641	0.06977	0.08165	0.10508	0.11349	0.0
10	0.99999	0.99999	0.99999	0.99998	0.99996	0.99994
11	0.08079	0.08500	0.09952	0.12564	0.12824	0.0
12	0.99999	0.99999	0.99998	0.99997	0.99995	0.99993
13	0.09557	0.10066	0.11774	0.14575	0.14174	0.0
14	0.99998	0.99999	0.99998	0.99997	0.99994	0.99992
15	0.11079	0.11678	0.13628	0.16540	0.15426	0.0
16	0.99998	0.99998	0.99997	0.99996	0.99993	0.99991
17	0.12645	0.13333	0.15507	0.18460	0.16600	0.0
18	0.99998	0.99998	0.99997	0.99996	0.99993	0.99991
19	0.14255	0.15031	0.17409	0.20337	0.17713	0.0
20	0.99993	0.99998	0.99997	0.99995	0.99992	0.99990
21	0.15911	0.16771	0.19328	0.22176	0.18775	0.0
22	0.99997	0.99997	0.99996	0.99994	0.99991	0.99989
23	0.17611	0.18552	0.21263	0.23978	0.19796	0.0
24	0.99997	0.99997	0.99996	0.99994	0.99991	0.99989
25	0.19357	0.20372	0.23211	0.25748	0.20781	0.0
26	0.99997	0.99997	0.99995	0.99993	0.99990	0.99988
27	0.21148	0.22231	0.25171	0.27489	0.21738	0.0
28	0.99997	0.99996	0.99995	0.99993	0.99989	0.99987
29	0.22982	0.24126	0.27141	0.29204	0.22670	0.0
30	0.99996	0.99996	0.99994	0.99992	0.99989	0.99987
31	0.24861	0.26058	0.29121	0.30897	0.23581	0.0
32	0.99996	0.99996	0.99994	0.99991	0.99988	0.99986
33	0.26782	0.28024	0.31111	0.32569	0.24473	0.0
34	0.99995	0.99995	0.99993	0.99991	0.99987	0.99985
35	0.28745	0.30024	0.33110	0.34225	0.25351	0.0
36	0.99995	0.99995	0.99993	0.99990	0.99986	0.99984
37	0.30749	0.32058	0.35118	0.35867	0.26215	0.0
38	0.99995	0.99994	0.99992	0.99989	0.99986	0.99984



21	0.99994	0.34880	0.99992	0.39162	0.99989	0.99985	0.27912	0.99983	6
22	0.99994	0.37004	0.99991	0.41200	0.99988	0.99984	0.28747	0.99982	5
23	0.99993	0.39167	0.99991	0.43249	0.99988	0.99984	0.29577	0.99982	4
24	0.99993	0.41369	0.99990	0.45309	0.99987	0.99983	0.30401	0.99981	4
25	0.99992	0.43610	0.99990	0.47382	0.99986	0.99982	0.31222	0.99980	4
26	0.99992	0.45888	0.99989	0.49469	0.99985	0.99982	0.32040	0.99980	4
27	0.99992	0.48204	0.99988	0.51571	0.99985	0.99981	0.32855	0.99979	4
28	0.99991	0.50559	0.99988	0.53688	0.99984	0.99980	0.33671	0.99978	4
29	0.99990	0.52952	0.99987	0.55823	0.99983	0.99979	0.34486	0.99977	4
30	0.99990	0.55384	0.99986	0.57975	0.99983	0.99979	0.35302	0.99977	4
31	0.99989	0.57856	0.99986	0.60148	0.99982	0.99978	0.36121	0.99976	4
32	0.99989	0.60369	0.99985	0.62341	0.99981	0.99977	0.36942	0.99975	4
33	0.99988	0.62922	0.99984	0.64557	0.99980	0.99976	0.37767	0.99974	4
34	0.99987	0.65518	0.99984	0.66798	0.99980	0.99976	0.38596	0.99974	4
35	0.99987	0.68158	0.99983	0.69064	0.99979	0.99975	0.39430	0.99973	5
36	0.99986	0.70843	0.99982	0.71358	0.99978	0.99974	0.40271	0.99972	5
37	0.99985	0.73574	0.99981	0.73681	0.99978	0.99973	0.41118	0.99971	5
38	0.99985	0.76355	0.99981	0.76037	0.99977	0.99973	0.41974	0.99971	5
39	0.99984	0.79187	0.99980	0.78426	0.99976	0.99972	0.42837	0.99970	5
40	0.99983	0.82072	0.99979	0.80851	0.99975	0.99971	0.43711	0.99969	5
41	0.99983	0.85013	0.99978	0.83315	0.99974	0.99970	0.44594	0.99968	6
42	0.99982	0.88013	0.99978	0.85821	0.99973	0.99969	0.45490	0.99967	6
43	0.99981	0.91075	0.99977	0.88371	0.99973	0.99969	0.46397	0.99967	6
	0.99980		0.99976		0.99972	0.99968		0.99966	

45	0.99979	0.97401	0.99978	0.97115	0.99975	0.99971	0.99967	0.48253	0.99963	6
46	0.99979	1.00673	0.99978	0.99974	0.99974	0.99970	0.99970	0.99966	0.99964	6
47	0.99978	1.04023	0.99977	1.00253	0.99973	0.99969	0.99969	0.49204	0.99963	6
48	0.99977	1.07458	0.99976	1.03465	0.99972	0.99968	0.99968	0.50172	0.99962	6
49	0.99976	1.10984	0.99975	1.06756	0.99971	0.99967	0.99967	0.51157	0.99961	6
50	0.99975	1.14605	0.99974	1.10131	0.99970	0.99966	0.99966	0.52163	0.99960	6
51	0.99974	1.18331	0.99973	1.13596	0.99969	0.99965	0.99965	0.53189	0.99959	6
52	0.99973	1.22169	0.99972	1.17158	0.99968	0.99964	0.99964	0.54238	0.99959	6
53	0.99972	1.26128	0.99971	1.20825	0.99967	0.99963	0.99963	0.55311	0.99958	6
54	0.99971	1.30218	0.99970	1.24606	0.99966	0.99962	0.99962	0.56410	0.99957	6
55	0.99969	1.34451	0.99968	1.28509	0.99965	0.99961	0.99961	0.57538	0.99956	6
56	0.99968	1.38840	0.99967	1.32546	0.99964	1.00831	0.99960	0.58695	0.99955	6
57	0.99966	1.43399	0.99965	1.36729	0.99963	0.99959	0.99958	0.59886	0.99954	6
58	0.99965	1.48145	0.99964	1.41070	0.99962	1.05824	0.99955	0.61112	0.99953	6
59	0.99963	1.53097	0.99962	1.45587	0.99960	1.08446	0.99953	0.62377	0.99951	6
60	0.99962	1.58279	0.99961	1.50295	0.99959	1.11162	0.99952	0.63684	0.99950	6
61	0.99960	1.63714	0.99959	1.55217	0.99958	1.13980	0.99951	0.65036	0.99949	6
62	0.99959	1.69435	0.99958	1.60374	0.99956	1.16911	0.99950	0.66438	0.99948	6
63	0.99957	1.75476	0.99956	1.65796	0.99955	1.19965	0.99949	0.67894	0.99947	6
64	0.99956	1.81881	0.99955	1.71515	0.99954	1.23156	0.99948	0.69409	0.99946	6
65	0.99954	1.88700	0.99953	1.77569	0.99952	1.26498	0.99946	0.70990	0.99944	6
66	0.99952	1.95999	0.99951	1.84005	0.99950	1.30008	0.99945	0.72643	0.99943	6
67	2.03855	2.03855	1.98261	1.90879	1.72254	1.33706	0.99945	0.74377	0.99941	6
	0.99950	0.99949	1.98219	1.78219	0.99949	1.37616	0.99944	0.76199	0.99941	6
			0.99947	0.99947	0.99945	0.99945	0.99942	0.99942	0.99940	6

69	2.21662	2.14924	1.91505	1.46186	0.80156	0.0	6
	0.99946	0.99945	0.99943	0.99942	0.99939	0.99937	
70	2.31909	2.24460	1.98987	1.50920	0.82318	0.0	6
	0.99943	0.99943	0.99941	0.99940	0.99938	0.99936	
71	2.43333	2.35042	2.07173	1.56018	0.84626	0.0	6
	0.99940	0.99940	0.99939	0.99938	0.99936	0.99934	
72	2.56254	2.46938	2.16214	1.61543	0.87101	0.0	6
	0.99937	0.99937	0.99937	0.99936	0.99934	0.99932	
73	2.71137	2.60530	2.26314	1.67573	0.89770	0.0	6
	0.99934	0.99934	0.99934	0.99934	0.99933	0.99931	
74	2.88705	2.76401	2.37763	1.74215	0.92668	0.0	6
	0.99930	0.99930	0.99931	0.99932	0.99931	0.99929	
75	3.10176	2.95494	2.50983	1.81610	0.95839	0.0	6
	0.99925	0.99926	0.99928	0.99929	0.99929	0.99927	
76	3.37861	3.19501	2.66633	1.89954	0.99341	0.0	6
	0.99919	0.99920	0.99924	0.99927	0.99927	0.99925	
77	3.77165	3.52006	2.85835	1.99535	1.03253	0.0	6
	0.99910	0.99913	0.99919	0.99924	0.99924	0.99922	
78	4.49667	4.03563	3.10762	2.10802	1.07689	0.0	6
	0.99895	0.99902	0.99913	0.99920	0.99922	0.99920	
79	5.50053	5.62910	3.46817	2.24539	1.12818	0.0	6
	0.99855	0.99861	0.99905	0.99917	0.99919	0.99917	
80	6.58407	9.02897	4.30130	2.42521	1.18930	0.0	7
	0.99131	0.98823	0.99862	0.99911	0.99916	0.99914	

COORDENADA ADIMENSIONAL      0.00250      ORDEN DE REACCION      2.00

### 8.5 Temperaturas de ignición.

En las referencias [6] y [64] se encuentran recopilados datos relativos a esta variable, sobre todo en la última por ser los de mayor actualidad. No obstante se ha creído oportuno presentar en la tabla 8.20 las temperaturas de ignición obtenidas por Zabetakis [44] junto con los lapsos de ignición requeridos para las mismas.

Tabla 8.20 Temperaturas mínimas de ignición espontánea y lapsos de tiempo previos a las mismas de combustibles en aire. Presión atmosférica.

Combustible	Formula	Temperatura mínima de ignición °C	Lapso de ignición seg.
Acetanilida	$C_8H_9NO$	547	12
Acetofenona	$C_8H_8O$	571	13
Acetilacetona	$C_5H_8O_2$	340	43
Cloruro de acetilo	$C_2H_3OCl$	390	5
Acido adípico	$C_6H_{10}O_4$	422	19
Aldol	$C_4H_8O_2$	248	26
Alcohol n-amílico	$C_5H_{12}O$	300	13
Alcohol ter-amílico	$C_5H_{12}O$	437	9
Eter n-amílico	$C_{10}H_{22}O$	171	18
Propionato de n-amilo	$C_8H_{16}O_2$	378	2
Anilina	$C_6H_7N$	617	4
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	540	17
Benceno	$C_6H_6$	562	32
Benzoato de bencilo	$C_{14}H_{12}O_2$	481	21
Cloruro de bencilo	$C_7H_7Cl$	585	17
Bifenilo	$C_{12}H_{16}$	566	39
2-Bifenilamina	$C_{12}H_{11}N$	452	9
Bromobenceno	$C_6H_5Br$	566	9
n-butano	$C_4H_{10}$	405	6



Alcohol sec-butílico	$C_4H_{10}O$	406	24
n-Butil-benceno	$C_{10}H_{14}$	412	9
sec-Butil-benceno	$C_{10}H_{14}$	418	21
ter-Butil-benceno	$C_{10}H_{14}$	450	80
Bromuro de n-butilo	$C_4H_9Br$	265	10
Estearato de n-butilo	$C_{22}H_{44}O_2$	355	2
Acido n-butírico	$C_4H_8O_2$	452	19
Clorobenceno	$C_6H_5Cl$	638	9
Cumeno	$C_9H_{12}$	424	31
Ciclohexano	$C_6H_{12}$	260	206
Ciclohexanol	$C_6H_{12}O$	300	40
Ciclohexanona	$C_6H_{10}O$	420	17
p-Cimeno	$C_{10}H_{14}$	436	22
n-Decano	$C_{10}H_{22}$	208	12,4
1,4-Dietil-benceno	$C_{10}H_{14}$	430	10
Dietil-cetona	$C_5H_{10}O$	452	8
3,3-Dietil-pentano	$C_9H_{20}$	290	4
Difenilamina	$C_{12}H_{11}N$	634	60
Difenileter	$C_{12}H_{10}O$	618	15
Difenil-metano	$C_{13}H_{12}$	486	28
n-Dodecano	$C_{12}H_{26}$	204	214
Etano	$C_2H_6$	515	10
Etilbenceno	$C_8H_{10}$	432	18
Etil-ciclobutano	$C_6H_{12}$	212	33
Etil-ciclohexano	$C_8H_{16}$	262	35
Etilciclopentano	$C_7H_{14}$	262	57
n-Heptano	$C_7H_{16}$	223	101
n-Heptano + iso-octano	75-25	237	76
	60-40	248	55
	50-50	268	18
	40-60	283	10
	35-65	319	5
	30-70	334	5
	25-75	367	4

	15-85	387	5
n-Hexano	$C_6H_{14}$	234	57
n-Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	205	141
Alcohol iso-amflico	$C_5H_{12}O$	347	13
Acetato de iso-butilo	$C_6H_{12}O_2$	423	4
Isobutil-amina	$C_4H_{11}N$	378	4
Isobutil-benceno	$C_{10}H_{14}$	428	16
Isobutileno	$C_4H_8$	465	91
Iso-octano	$C_8H_{18}$	418	27
Keroseno	...	229	210
n-Nonano	$C_9H_{20}$	206	130
n-Octano	$C_8H_{18}$	220	132
n-Pentano	$C_5H_{12}$	287	10
Tolueno	$C_7H_8$	536	72
m-Xileno	$C_8H_{10}$	528	61
o-Xileno	$C_8H_{10}$	464	36
p-Xileno	$C_8H_{10}$	529	69

### 8.6 Propiedades y datos.

Algunos datos de interés relativos a los combustibles líquidos utilizados son:

1) n-Heptano, purísimo

Fabricado por: F.E.R.O.S.A.

Tipo: He 125

Pureza en n-heptano: 99.5%

Concentración de la mezcla estequiométrica con aire: 1.87%

Densidad a 20°C: 0.692 gr/cm<sup>3</sup>

2) Iso-octano, purísimo

Fabricado por: F.E.R.O.S.A.

Tipo: Is



Pureza iso-octano: 99.5%

Concentración de la mezcla estequiométrica con aire: 1.65%

Densidad a 20°C: 0.683 gr/cm<sup>3</sup>

Las propiedades correspondientes al estado gaseoso, que no se han podido obtener directamente de la bibliografía consultada, se han estimado por diversos métodos ampliamente descritos en Reid y Sherwood [65] y en Bretsznajder [66].

Las propiedades estimadas, solamente referentes a las mezclas n-heptano-aire, son: a) la conductividad térmica y la capacidad calorífica, b) el calor de combustión y c) la densidad. A continuación se presentan las estimaciones, a las temperaturas en las que aproximadamente se efectúa la experimentación.

a) Conductividad Térmica y Capacidad calorífica, Primeramente se han estimado las de los componentes puros y luego la de la mezcla. Para el aire considerado como gas diatómico se emplea la ecuación de Shaefer-Thodos

$$\frac{\lambda}{(\lambda)_{T_c}} = 1.207 T_r^{0.729} \quad T_r \geq 2.5$$

donde

$$(\lambda)_{T_c} = 3.05 \cdot 10^{-5} \frac{P_c^{9/16}}{M^{1/3} T_c^{1/5}}$$

Sustituyendo los datos  $P_c = 37.17 \text{ atm}$ ,  $T_c = 132.5^\circ\text{K}$  se obtienen los valores representados en la tabla 8.21

La capacidad calorífica se determina a partir de la expresión

$$c_p(\text{aire}) = 6.713 + 4.697 \cdot 10^{-4} T + 1.145 \cdot 10^{-6} T^2 - 4.696 \cdot 10^{-9} T^3 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{C}}$$

La determinación de la conductividad térmica de n-heptano se realiza por la ecuación de Misic-Thodos

$$\frac{\lambda}{c_p} = (14.52 T_r - 5.14)^{2/3} \cdot 10^{-6} \quad 3.0 > T_r > 1.0$$

donde  $k^0 = k^{1/2} T_c^{1/6} / P_c^{2/3}$ . Los resultados obtenidos con  $T_c = 540.2^\circ\text{K}$  y  $P_c = 26.9 \text{ atm}$  se indican en la tabla 8.21. Las capacidades caloríficas empleadas se han calculado a partir de

$$c_p(C_7) = 7.094 + 123.45 \cdot 10^{-3} T - 38.72 \cdot 10^{-6} T^2 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{C}}$$

Para la mezcla se estima la conductividad por el método de Brokaw, pero dada la reducida proporción de n-heptano presente en la misma, se llegan a valores prácticamente iguales a las del aire. Los datos para la mezcla estequiométrica se reseñan en la tabla 8.21.

La capacidad calorífica de la mezcla se calcula a partir de la relación  $c_p = \sum_{j=L}^n y_j c_{p_j}$  donde  $c_{p_j}$  es el valor de la capacidad para el componente j-avo e  $y_j$  su fracción molar.

b) Calor de combustión. El calor de combustión encontrado para el n-heptano en la bibliografía a  $25^\circ\text{C}$  es de  $1075.8 \text{ kcal/mol}$  (considerando tanto al combustible como al agua en estado gaseoso). Sin embargo se precisan valores a temperaturas elevadas, por lo que se ha corregido empleando las expresiones clásicas termodinámicas. Los valores obtenidos se indican en la tabla 8.21.

c) Densidad. Dadas las condiciones de temperaturas elevadas y presión atmosférica, la densidad de la mezcla se determina a partir de la ecuación de los gases perfectos. Las densidades obtenidas pueden verse en la tabla 8.21

Tabla 8.21

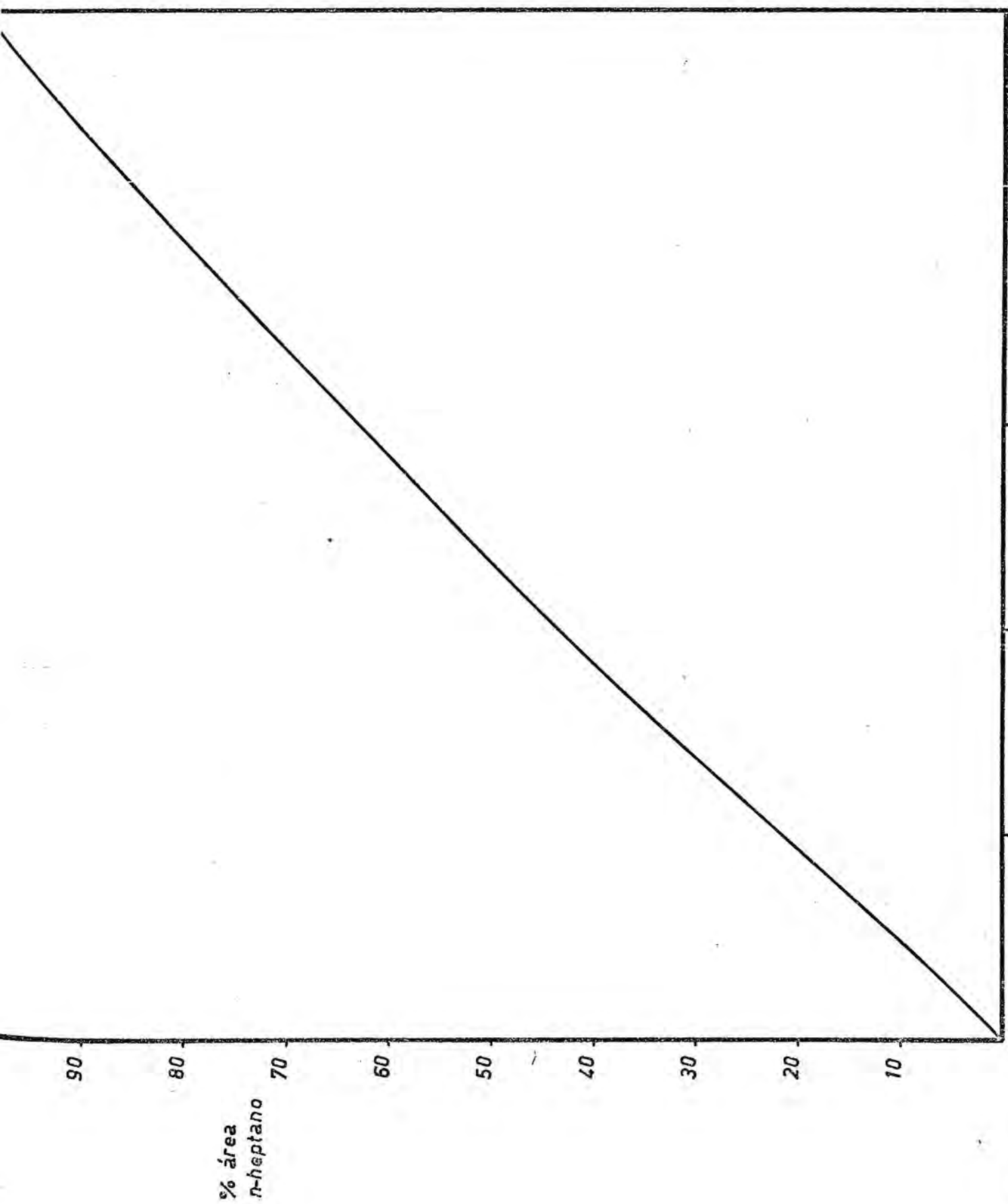
T(°K)	843	853	863	873	883	893	903	913
$\lambda_{\text{aire}} \cdot 10^4 \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^\circ\text{C}}$	1.324	1.336	1.347	1.358	1.370	1.381	1.393	1.404
$\lambda_{C_7} \cdot 10^4 \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^\circ\text{C}}$	1.778	1.807	1.837	1.866	1.895	1.925	1.953	1.982
$\lambda_m \cdot 10^4 \frac{\text{cal}}{\text{cm seg } ^\circ\text{C}}$	1.332	1.344	1.356	1.367	1.379	1.391	1.403	1.414
$\Delta H_c \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	1083	1083.2	1083.4	1083.7	1084.9	1085.2	1085.4	1085.6
$\rho \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$	1.45	1.43	1.41	1.39	1.38	1.36	1.35	1.34

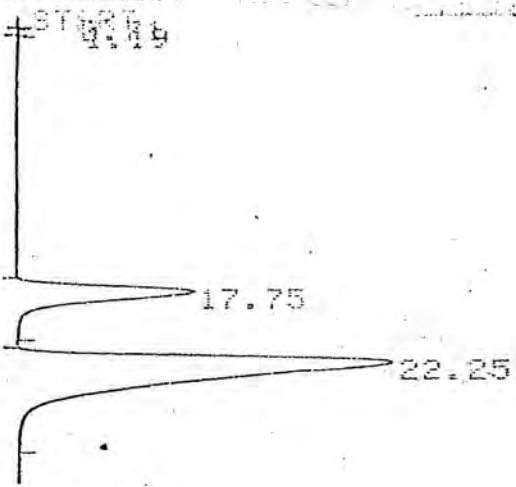
### 8.7 Análisis de la mezcla de combustibles.

Se han preparado cuatro mezclas de n-heptano-iso-octano con porcentajes volumétricos de 20, 40, 60, y 80 de n-heptano aproximadamente. Dichas mezclas se analizaron cromatográficamente para obtener los porcentajes exactos, empleando el método de normalización para dos componentes.

Primeramente se construyó una curva de calibrado, figura 8.10, utilizando diez muestras patrones, en la que se representa el tanto por ciento de área del pico n-heptano frente a su porcentaje en peso. Las mezclas preparadas se analizaron conociendo el porcentaje de área dado por el cromatógrafo; se determina de la gráfica de calibrado el porcentaje en peso correspondiente. Los resultados se encuentran en las figuras 8.11 y 8.12. El cromatógrafo utilizado es un Hewlett y packard 5830 A

FIG. 8.10





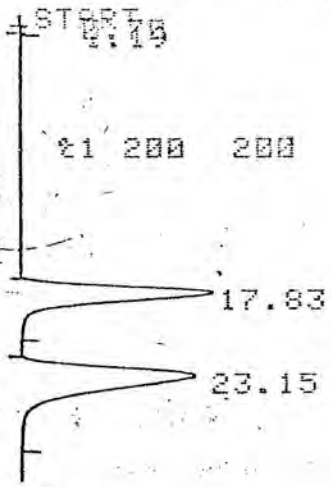
MECLA 1

HP 5830A  
AREA %

RT	AREA	AREA %
17.75	82420	22.866
22.25	291100	77.934

% Peso 20.5  
% vol 20.76

XF: 1.0000 E+ 0



MECLA 2.

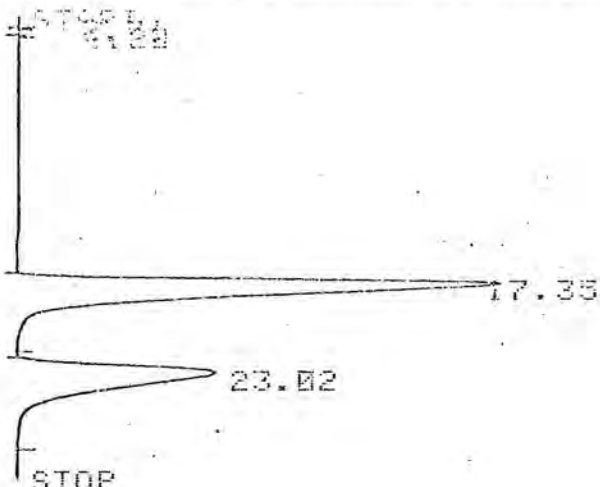
HP 5830A  
AREA %

RT	AREA	AREA %
17.83	92340	42.881
23.15	123000	57.119

% Peso 39.3  
% vol 39.7

XF: 1.0000 E+ 0

FIG. 8.11



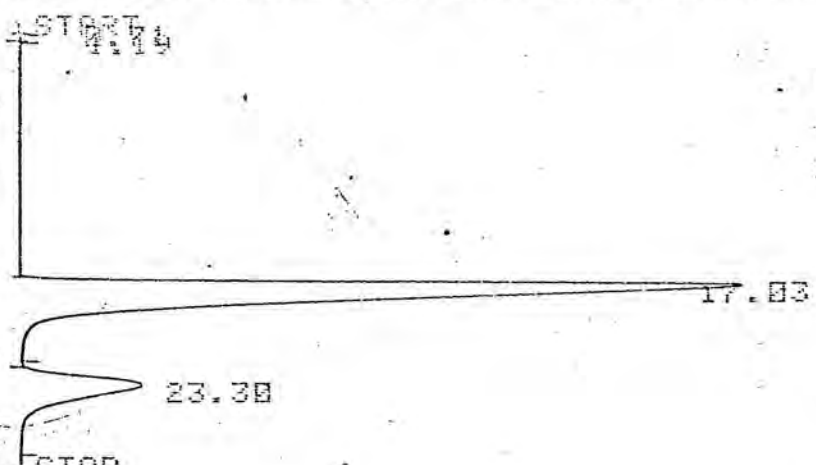
MEZCLA 3

STOP  
# 5830A  
AREA %

RT	AREA	AREA %
17.35	244900	63.200
23.02	142600	36.800

% PESO	% vol
60	60.4

XF: 1.0000 E+ 0



MEZCLA 4

STOP  
# 5830A  
AREA %

RT	AREA	AREA %
17.03	385200	82.087
23.30	84060	17.913

% PESO	% vol
79.7	80

XF: 1.0000 E+ 0

Column Porapak  
3m. longitud

TEMP1 200 200  
TIME1 30.0  
INJ TEMP 200 200  
TCD TEMP 250 250  
OVEN MAX 255

CHT SPD 0.20  
ATTN 2+ 6  
TCD SGNL A  
SLP SENS 0.20  
AREA REJ 500  
FLOW A 30  
FLOW B 20

FIG. 8.12



8.8. Cálculo completo de un experimento lapso de ignición-temperatura.

Con el fin de mostrar claramente el proceso de cálculo, se incluye en el presente apartado el estadillo completo de uno de los experimentos.

Se reseñan unos datos generales (parte 0) y , con ayuda de los gráficos procedentes de los experimentos previos, se realiza el plan del experimento (parte 1 ) calculando los valores que se deban dar a las variables.

Durante el experimento se reseñan los valores, cercanos a los previstos pero no siempre iguales, que toman las variables y a partir de los cuales se realizarán los cálculos de los resultados (parte 2 del estadillo), obteniéndose a continuación los resultados finales (parte 3).

## EXPERIMENTO N° 1.4.1.8

### O. DATOS GENERALES.

Fecha: 20-1-75 Presión atmosférica: 760 mmHg  
 COMBUSTIBLE: n-heptano M = 100.2  
 COMBURENTE: aire M' = 28.9  
 Diámetro del reactor: 2.55 · 10<sup>-2</sup> m Relleno: Silice  
 Altura lecho (fijo): 6 cm. Masa de relleno: 4.5 · 10<sup>-2</sup> Kg

### 1. PLAN DEL EXPERIMENTO.

1.1.- Temperatura prevista en el lecho:  $T_{\text{L}} = \underline{610} \text{ } ^\circ\text{C} = \underline{883} \text{ } ^\circ\text{K}$

1.2.- Temperatura aprox. en diafragma:  $T_0 = \underline{20} \text{ } ^\circ\text{C} = \underline{293} \text{ } ^\circ\text{K}$

1.3.- Temperatura aprox. en microrotámetro:  $\underline{20} \text{ } ^\circ\text{C} = \underline{293} \text{ } ^\circ\text{K}$

1.4.- Caudal total previsto:

..... veces de mínimo de fluidización

Velocidad mínima de fluidización: 4 · 10<sup>2</sup> m/seg.

Caudal mínimo de fluidización: 21.2 · 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/seg.

En el reactor:  $q_{OR} = \underline{84.9} \text{ } \times 10^6 \text{ m}^3/\text{seg.}$

1.5.- Fracción molar (y volumétrica) de combustible prevista para la mezcla:  $C_0 = \underline{0.0187}$  (moles combust./moles mezcla).

1.6.- Caudal previsto para el comburente (en las condiciones del diafragma).

$$q_{OA} = q_{OR}(1-C_0) (T_0/T_{OL}) = \underline{27.65} \text{ } \times 10^6 \text{ m}^3/\text{seg.}$$

1.7.- Caudal previsto para el vapor de combustible (en las condiciones de vaporizador)

$$q_{OV} = q_{OR} C_0 (T_0^1/T_{OL}) = \underline{5.6} \text{ } \times 10^7 \text{ m}^3/\text{seg.}$$

1.8.- Datos previsto para el diafragma:

$$\sqrt{\frac{PM}{T}} = \underline{8.7} \quad q_{OA} \sqrt{\frac{PM}{T}} = \underline{240} \times 10^6 \quad \text{Diafragma n}^\circ \underline{3} \quad \Delta h_{OA} \underline{240} \text{ mmH}_2\text{O}$$

1.9.- Datos previsto para el microrotámetro.

Densidad líquido: 0.682 gr/cm<sup>3</sup>.

$q_{OV} = \underline{2.02}$  litr/hr

Caudal másico = 7.91 gr/hr

Caudal volumétrico = 11.62 cm<sup>3</sup>/hr.

Altura microrotámetro prevista = 3.3

1.10.- Lectura prevista en el registro temperaturas E: 50 V: 5.07 mV

## 2. EXPERIMENTACION.

### 2.1.- Temperaturas registradas

Temperatura media del lecho: ... 609 °C ... 882 °K

Temperatura media de la pared: 587 °C ... 860 °K

Temperatura vaporizador: ... 44 °C ... 317 °K

### 2.2.- Presión atmosférica: 757.5 mmHg

Pérdida de presión media en el reactor: ... 150 mmHg<sub>20</sub>

### 2.3.- Caudales

#### 2.3.1. Combustible:

Tiempo (min)	lectura de la bureta: h	Δh de bureta	Caudal volumétrico cm <sup>3</sup> /hr.	q <sub>v</sub> m <sup>3</sup> /seg.
5	30.8	—	—	
15	29.05	1.75	10.2	
25	27.3	1.75	10.2	
35	—	—	—	
45	23.95	3.35	10.05	
60	20.35	3.60	10.8	

#### 2.3.2 Comburente:

Tiempo (mn)	Δh <sub>A</sub> mmHg <sub>20</sub>	Δh <sub>Hg</sub> mmHg	Pp.o. mmHg	Tp.o. °K	$\sqrt{\frac{PM}{T}}$	q <sub>G</sub> $\sqrt{\frac{PM}{T}}$	q <sub>A</sub> m <sup>3</sup> /seg.
15	240	12	769.5	296	8.7	239	27.57
30	"	"	"	"	"	"	"
45	245	12.5	770	297	"	245	28.30

#### 2.3.3.- Valores medios

Caudal medio de vapor de combustible q<sub>v</sub>: ... 5.6 x 10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>/seg.

En el reactor: q<sub>vR</sub> = (q<sub>v</sub> (T<sub>L</sub>/T<sup>1</sup>)): 1.56 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/seg.

Caudal medio de comburente: q<sub>A</sub> = ... 27.82 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/seg.

En el reactor: q<sub>oA</sub> (T<sub>L</sub>/T) = ... 82.80 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/seg.

q<sub>Reactor</sub> = ... 84.36 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/seg.

## 2.4.- Recuento de explosiones

Tiempo mín.	Lectura del contador: N	$\Delta N$	$\Delta \theta$	$\Delta N / \Delta \theta$	Lapso de ignición: seg.
5	603	603	300		0.498
10	1217	614	"		0.489
15	1829	612	"		0.490
20	2434	605	"		0.496
25	3069	635	"		0.472
30	3678	609	"		0.493
35	4309	631	"		0.475
40	4930	621	"		0.483
45	5539	609	"		0.493
50	6164	625	"		0.480
55	6778	614	"		0.489
60	7389	615	"		0.488

## 3. RESULTADOS

### 3.1.- Concentración de combustible

$$c = q_v / (q_A + q_v) = \dots\dots\dots 0.0185 \text{ moles combustible/moles mezcla.}$$

### 3.2.- Velocidad de la mezcla gaseosa

$$n^2 \text{ de veces la velocidad mínima de fluidización: } \dots\dots\dots 3.97$$

$$\text{velocidad media: } \dots\dots\dots 15.9 \text{ cm/seg.}$$

### 3.3.- Temperatura en el lecho

$$T_L = 609 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C} \quad 882 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{K} \quad 1/T_L = 1.1338 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

### 3.4.- Lapso de ignición

$$\tau = 0.49 \pm 0.02 \text{ segundos}$$

### OBSERVACIONES:

Temperatura recámara :  $142^\circ\text{C}$

Lecho externo: diafragma n° 6

$\Delta h_{\text{H}_2\text{O}} : 120 \text{ mm H}_2\text{O}$

$\Delta h_{\text{Hg}} : 60 \text{ mm Hg}$

## 9. NOMENCLATURA

- $\alpha$  : Coeficiente de propagación de cadenas.  
 $a$  : Véase ecuación (2.15)  
 $A$  : Véase ecuación (2.5)  
 $b$  : Véase ecuación (2.15)  
 $\times B$  : Parámetro adimensional (aumento de temperatura adiabático.)  
 $B'$  : Coeficiente ecuación (2.5)  
 $c$  : Concentración (molar)  
 $c_p$  : Capacidad calorífica a presión constante.  
 $C$  : Constante ecuación (2.35)  
 $d$  : Constante ecuación (2.15)  
 $d_p$  : Diámetro de las partículas sólidas del lecho.  
 $D$  : Coeficiente de difusión.  
 $e$  : Base de los logaritmos naturales.  
 $E$  : Energía de activación  
 $E$  : Constante ecuación (2.34)  
 $f$  : Constante ramificación de cadenas.  
 $f$  : Función matemática.  
 $f'$  : Constante de un proceso autocatalítico.  
 $F$  : Constante ecuación (2.15)  
 $g$  : Constante terminación de cadenas.  
 $g$  : Constante aceleración de la gravedad.  
 $G_a$  : Módulo de Galileo (de Arquímedes)  
 $G_{mf}$  : Caudal másico mínimo de fluidización.



$h$  : Coeficiente global de transferencia de calor.  
 $h_m$  : Altura manométrica.  
 $h_p$  : Coeficiente transferencia de calor partícula-sólido.  
 $h_R$  : Lectura microrrotámetro.  
 $k$  : Constante velocidad de reacción.  
 $k'$  : Constante velocidad de reacción.  
 $L$  : Altura de lecho  
 $M$  : Masa molecular.  
 $M$  : Véase ecuación (3.10)  
 $n$  : Orden de reacción.  
 $N$  : Número de Avogadro.  
 $N$  : Número de la etapa de cálculo.  
 $Nu$  : Módulo de Nusselt.  
 $O$  : Ordenada.  
 $P$  : Pendiente.  
 $P_{po}$  : Presión post-orificio, ( $P_2$ ).  
 $\Delta P'$  : Pérdida presión a través de la rejilla.  
 $\Delta P''$  : Pérdida de presión global.  
 $\Delta P_{exp}$  : Pérdida de presión experimental en el lecho.  
 $\Delta P_{teor}$  : Pérdida de presión teórica en el lecho.  
 $Pr$  : Número de Prandtl.  
 $Q$  : Calor de reacción.  
 $q_1$  : Velocidad de generación de calor.  
 $q_2$  : Velocidad de eliminación de calor.  
 $q$  : Caudal.  
 $q_{vr}$  : Caudal de combustible vapor en el reactor.  
 $q_{vp}$  : Caudal de combustible vapor en el vaporizador.  
 $r$  : Coordenada radial.  
 $R$  : Radio del reactor.  
 $R$  : Constante de los gases perfectos.  
 $Re$  : Número de Reynolds.  
 $R_i$  : Velocidad de reacción respecto al componente i-avo.



$Q$  : Velocidad de reacción global.  
 $s$  : Número de reactantes.  
 $S$  : superficie de transferencia.  
 $t$  : tiempo.  
 $T$  : Temperatura absoluta.  
 $T_e$  : Temperatura a la salida del lecho.  
 $T_i$  : Temperatura a la entrada del lecho.  
 $T_L$  : Temperatura del lecho.  
 $T_m$  : Temperatura elevada (véase apartado 2.3.3)  
 $T_o$  : Temperatura inicial.  
 $T_{po}$  : Temperatura post-orificio.  
 $\Delta T$  : Diferencia de temperaturas.  
 $v$  : Velocidad  
 $v_z$  : Velocidad axial.  
 $V$  : Volumen del sistema.  
 $w$  : Velocidad de reacción en cadena.  
 $W$  : Masa de las partículas sólidas.  
 $z$  : Coordenada axial.  
 $\alpha$  : Coeficiente de transferencia de calor.  
 $\alpha_D$  : Difusividad térmica.  
 $\beta$  : Orden de reacción directa.  
 $\gamma$  : Orden de la reacción inversa.  
 $\delta$  : Parámetro adimensional de Frank-Kamenetskii.  
 $\epsilon$  : Parámetro adimensional ( $\approx 1/8$ )  
 $\epsilon_m$  : Porosidad del lecho.  
 $\eta_o$  : Número de moles de productos finales (o intermedios)  
 $\theta$  : Diferencia de temperaturas adimensional.  
 $\lambda$  : Conductividad térmica.  
 $\mu$  : Viscosidad.  
 $v_o$  : Velocidad iniciación centros activos.  
 $\xi$  : Coordenada adimensional.  
 $\omega$  : Véase ecuación (3.1)

- $\rho$  : Densidad.
- $\rho_s$  : Densidad partículas sólidas.
- $\sigma$  : Véase ecuación (3.1)
- $\tau$  : Variable adimensional de posición.
- $\tau_{ad}$  : Periodo de inducción adiabático.
- $\tau_i$  : Periodo de inducción.
- $\tau_q$  : Tiempo de transferencia de calor.
- $\tau_r$  : Tiempo de reacción.
- $\Phi$  : Diferencia de temperaturas.
- $\Phi_s$  : Factor de forma de las partículas.
- $\varphi$  : Factor de un proceso autocatalítico.
- $\psi$  : Concentración adimensional.

## 10. BIBLIOGRAFIA

1. E. Costa Novella, L. Celda y J. Costa López: Anales de Fis. y Quim. 62, 1203 (1966).
2. J.M. Storch de Gracia: "Nuevo método experimental para la determinación de condiciones de ignición", Tesis Doctoral, Madrid (1970).
3. R. Torra: Tesis Doctoral(en redacción).
4. D.A. Frank-Kamenetskii:"Difusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics", Plenum Press. New York (1969).
5. A. Van Tiggelen:"Oxidations et Combustion", Ed. Tecnip. Paris(1968)
6. D. Pawel, P.J. Van Tiggelen y H.Vasatko: Combustion and Flame. 15, 173 (1970).
7. J.O. Hirschfelder:"Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley and Sons, Inc. New York (1967)
8. R.A. Strehlow: Combustion and Flame. 12, 81 (1968).
9. R.C. Anderson: J. of Chem. Educ. 44, 248 (1967).
10. N.N. Semenov:"Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity" , Princeton Univ. Press, Princeton N. Jersey (1959).
11. G.B. Skinner y G.Ringrose: The Journal of Chem. Physics. 42, 2190(1966)
12. G.A. Karim, H.C. Watson: Proc. Instn. Mech. Engrs. Vol 183, Part I , No. 37 (1968-69).
13. M.J. Molera: Química e Industria. 16, 5 (1970).
14. R. Ben-Aïm: J. Chem. Phys. 57, 683 (1960).
15. R.G.W. Norrish: Faraday Soc. Discussions. 269 (1961)
16. M. McCormac y T.A. Townend: J.Chem. Soc. 238 (1938).
17. B,H. Bonner y C.F.H. Tipper: Combustión and Flame. 9,387 (1965).
18. F.H. Garner, R.G.Temple y R. Long: Trans. Faraday Soc. 47, 877(1951).

19. F.H. Garner, R.G. temple y R. Long: Trans. Faraday Soc. 49, 1193 (1953).
20. J. Cartlidge y C.F.H. Tipper: Proc. Roy. Soc. A261, 388 (1961).
21. J.A. Barnard y B.A. Harwood: Combustion and Flame. 21, 345 (1973).
22. J.A. Barnard y B.A. Harwood: Combustión and Flame. 22, 35 (1974).
23. L.C. Gibbons: Ind. and Eng. Ch. 46, 2150(1954).
24. C.F. Cullis, A. Fish, y J.F. Gibson: Proc. Roy. Soc. 108 (1965)
25. C.H. Yang y B.F. Gray: Trans. Faraday Soc. 1614 (1969).
26. A. Perche, A. Perez y M. Lucquin: J. Chimie Fisique. 51, 390 (1972).
27. M. Lucquin: "Contribution a l'etude de la combustion des hydrocarbures saturés a basse temperature". Tesis Doctoral. Paris (1956).
28. M. Lucquin: Revue de L'institut Français du Pétrole. 4, 428 (1958).
29. C.F.H. Tipper y A. Titchard: Combustión and Flame. 16, 223 (1971).
30. K.C. Salooja: Combustion and Flame. 8, 203 (1964).
31. P.L. Chambré: J.Chem. Phys. 20 (1952).
32. J.J. Steggerda: J. Chem. Phys. 43 (1965).
33. J.W. Enig: Combustion and Flame. 10, 197 (1966).
34. A. Perez, A. Perche y M. Lucquin: J. Chimie Fisique. No 90, 645(1971)
35. P. Gray y M.J. Harper: Trans. Fraday Soc. 55, 581 (1959).
36. Yu. M. Grigor'ev y A.G. Merzhanov: Inter. Chem. Eng. 7,268 (1967).
37. A.G. Strunina, A.G. Merzhanov y Maifis: Combustión, Explosion and Shock Waves. 1, 77 (1965).
38. Tze-Chiang Chu: Inter. Chem. Eng. 5, 440 (1965).
39. P.H. Thomas: Trans. Faraday Soc. 54,60 (1958).
40. J. Adler y J.W. Enig: Combust. and Flame. 8, 97 (1964).
41. B.F. Gray y M.E. Sherrington: Combust. and Flame. 19, 435 (1972).
42. B.F. Gray: Combust. and Flame. 21, 313 (1973).
43. K.C. Salooja: Combust. and Flame. 12,597 (1968).
44. M.G. Zabetakis: Ind. and Eng. Ch. 46, 2173 (1954).
45. C.F. Cullis y C.D. Foster: Combust. and Flame. 23,347 (1974).
46. P.C. Bowes: Combust. and Flame. 13, 521 (1969).
47. S.J. Melinek: Combust. Science and Technology. 3, 99 (1971).
48. O.K. Rice, A.O. Allen y H.C. Campbell: J. Amer. Chem. Soc. 57, 2212 (1935).

49. H. Goodman, P. Gray y D.T. Jones: Combust. and Flame. 17, 157(1972).
50. P. Gray y E.P. O'Neill: Proc. Roy. Soc. 564 (1971)
51. H.F. Coward: J. Chem. Soc. 1382 (1934).
52. C.H. Yang: Combust. and Flame. 6, 215 (1962).
53. A. Laszló, A. Németh, L. Fáy y Gy. Hupka: Acta. Chim. Hung. 42, 397 (1964).
54. V.G. Jenson y G.V. Jeffreys: "Métodos Matemáticos en Ingeniería Química" Ed. Alhambra, Barcelona (1969).
55. L. Lapidus: "Digital Computation for Chemical Engineers". Princeton Univ. Series in Chem. Eng. (1962).
56. F.A. Cleland y R.H. Wilhelm: A.I.Ch.E.J. 2.4, 489 (1956).
57. J.P. Vignes y P.J. Trambouze: Chem. Eng. Sci. 17, 73 (1962).
58. M. Walas: "Cinética de reacciones químicas" Ed. Aguilar, Madrid(1965)
59. W Goossens y L. Hellinx: Journées de Génie Chimique Fluidisation, Toulouse (1.971).
60. D. Kuni y O. Levenspiel: "Fluidization engineering". Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York (1.969).
61. Davidson y Harrison: "Fluidised Particles". Cambridge at the University Press (1.963).
62. P. Wuithier: "Le Petrole, Raffinage et Génie Chimique" Ed. Tecnip. Paris (1.965).
63. S.S. Zabrodsky: "Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds" Ed. M.I.T., Massachussetts (1.969).
64. C.J. Hilado y S. W. Clark: Chemical Engineering. 4, 75 (1.972).
65. Reid y Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids". Ed. Mc. Graw-Hill (1.966).
66. S. Bretsznajder: Prediction of Transport and other Properties of Fluids". Ed. Pergamon Press (1.971).