

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR



DEPARTAMENTO DE INGENIERIA TERMICA Y DE FLUIDOS

**GRADO EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES: TECNOLOGIAS
ENERGETICAS**

TRABAJO FIN DE GRADO

**EFECTO DE LA CINETICA QUIMICA EN LA IGNICION Y
PROPAGACION DE LLAMAS DE PREMEZCLA**

Autor: Alberto Gutiérrez García

Tutor: Eduardo Antonio Fernández Tarrazo

Septiembre 2014

INDICE

1. Resumen.....	pag. 5
2. Abstract.....	pag. 10
3. Capítulo 1: Introducción.....	pag.14
3.1. <u>Importancia de la energía.....</u>	<u>pag. 15</u>
3.2. <u>Importancia de la combustión en la generación de energía....</u>	<u>pag. 17</u>
3.3. <u>Papel de la Cinética Química.....</u>	<u>pag. 18</u>
4. Capítulo 2: Combustión de hidrocarburos.....	pag.19
4.1. <u>Propiedades de la combustión de hidrocarburos.....</u>	<u>pag.20</u>
4.2. <u>Ecuaciones de conservación.....</u>	<u>pag.24</u>
4.3. <u>Propagación estacionaria de una llama plana</u>	<u>pag.26</u>
4.4. <u>El equilibrio termodinámico.....</u>	<u>pag.29</u>
4.4.1. <u>Concepto del equilibrio termodinámico.....</u>	<u>pag.29</u>
4.4.2. <u>Ecuaciones del equilibrio termodinámico.....</u>	<u>pag.29</u>
5. Capítulo 3: Resultados de equilibrio termodinámico para alcanos.....	pag. 32
5.1. <u>Temperatura Adiabática de Llama.....</u>	<u>pag.34</u>
5.2. <u>Fracción másica de CO₂.....</u>	<u>pag.36</u>
5.3. <u>Fracción másica de H₂O.....</u>	<u>pag.37</u>
5.4. <u>Fracción másica de CO.....</u>	<u>pag.38</u>
5.5. <u>Fracción másica de H₂.....</u>	<u>pag.40</u>
6. Capítulo 4: Propagación de llamas premezcladas.....	pag.41
6.1. <u>Comparaciones aguas abajo con el equilibrio termodinámico.....</u>	<u>pag.43</u>
6.1.1. <u>Metano.....</u>	<u>pag.43</u>
6.1.1.1. <u>Gráfica de la temperatura adiabática de llama.....</u>	<u>pag.43</u>
6.1.1.2. <u>Gráfica de la fracción másica de CO₂.....</u>	<u>pag.44</u>
6.1.1.3. <u>Gráfica de la fracción másica de H₂O.....</u>	<u>pag.44</u>
6.1.1.4. <u>Gráfica de la fracción másica de CO.....</u>	<u>pag.45</u>

6.1.1.5. Gráfica de la fracción másica de H_2	paq.45
6.1.2. Etano.....	paq.46
6.1.2.1. Gráfica de la temperatura adiabática de llama.....	paq.46
6.1.2.2. Gráfica de la fracción másica de CO_2	paq.47
6.1.2.3. Gráfica de la fracción másica de H_2O	paq.47
6.1.2.4. Gráfica de la fracción másica de CO	paq.48
6.1.2.5. Gráfica de la fracción másica de H_2	paq.48
6.1.3. Propano.....	paq.49
6.1.3.1. Gráfica de la temperatura adiabática de llama.....	paq.49.
6.1.3.2. Gráfica de la fracción másica de CO_2	paq.50
6.1.3.3. Gráfica de la fracción másica de H_2O	paq.50
6.1.3.4. Gráfica de la fracción másica de CO	paq.51
6.1.3.5. Gráfica de la fracción másica de H_2	paq.51
6.1.4. Conclusiones.....	paq.52
6.2. Velocidades de propaqaación de llama	paq.53
6.2.1. Metano.....	paq.54
6.2.2. Etano.....	paq.58
6.2.3. Propano.....	paq.61
6.2.4. N-Butano.....	paq.64
6.2.5. Conclusiones.....	paq.65

7. Capítulo 5: Capítulo 5: La autoignición en los alcanos.....pag.67

7.1.Introducción.....	paq.68
7.2..Metano.....	paq.72
7.2.2.Etano.....	paq.74
7.2.3.Propano.....	paq.76
7.2.4.N-Butano.....	paq.80
7.2.5.N.Heptano.....	paq.90
7.2.6.Conclusiones.....	paq.97

8. Impacto socio-económico.....pag.99

9. Aplicaciones.....pag.105

10. Presupuesto.....pag.107

Dedicado a mi madrina y prima María del Prado (para los familiares Praditos), recientemente fallecida, que siempre fue ejemplo de superación y fortaleza.

1. Resumen

Esta tesis, llamada *Efecto de la cinética química en la ignición y propagación de llamas premezcladas*, ha sido escrita por Alberto Gutiérrez García en el tiempo establecido por la universidad (un cuatrimestre) para el grado de Tecnologías Industriales de la Universidad Carlos III de Madrid.

Esta tesis estará dedicada al análisis de simulación de algunos mecanismos cinéticos muy bien conocidos disponibles en la literatura. Para este fin, las simulaciones serán usadas para dos principales problemas en el campo de la combustión, que son la propagación de llamas de premezcla y el fenómeno de autoignición a presión constante de una mezcla homogénea de combustible y aire atmosférico.

Ambos problemas son fuertemente dependientes de la química, y será numéricamente estudiado usando varios mecanismos cinéticos. Más tarde, los resultados serán comparados con otros resultados disponibles en la literatura científica, dando especial importancia a la comparación de las simulaciones calculadas con los resultados experimentales.

Los mecanismos incluidos en el análisis se denominan “mecanismo de San Diego”, desarrollado por el catedrático Williams y colaboradores, el mecanismo GRIMECH, desarrollado por la Universidad de Berkeley, el mecanismo de la Universidad de Irlanda en Galway y el mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory. Existen muchos más mecanismos disponibles en la literatura, pero este trabajo tiene como objetivo evaluar determinados mecanismos y no hacer un exhaustivo repaso de todos los mecanismos disponibles en la literatura.

Mecanismo	Número de reacciones	Número de especies
SD	247	50
GRIMECH	325	53
NUI Galway	1328	230
LLNL	1540	160

Estos mecanismos son ampliamente usados en el campo estudiado, y fueron desarrollados para diferentes objetivos. El rango de los distintos mecanismos abarca típicamente desde miles de reacciones y cientos de elementos químicos, hasta decenas de reacciones y elementos. Los mecanismos de la Universidad de Galway (NUI Galway) y el LLNL están desarrollados de una forma muy detallada, con aproximadamente 1000 reacciones y 200 especies químicas que pueden simular largas cadenas de hidrocarburos. Por otro lado, el mecanismo de San Diego tiene como objetivo, con un reducido número tanto de reacciones como de elementos, solucionar a la comunidad científica un amplio espectro de problemas (llamas premezcladas, llamas de difusión, ignición, extinción...). El mecanismo GRIMECH es un intermediario entre los mecanismos mencionados anteriormente, que ha sido optimizado en principio para la combustión de gas natural. Los mecanismos de San Diego y Grimech solo pueden simular especies con un límite de 3 átomos de carbonos en la estructura

molecular del combustible. Sin embargo, el mecanismo NUI Galway puede calcular determinadas propiedades de alcanos de hasta 4 átomos de carbonos y 7 en el caso del mecanismo LLNL.

Parte de los objetivos de esta tesis es llevar a cabo una evaluación de los ya mencionados mecanismos, y averiguar si el de San Diego es capaz de simular adecuadamente los resultados cuando los comparemos con los demás mecanismos.

Todos los fenómenos a tratar en esta tesis son comúnmente conocidos como ciencia de la Combustión. Éste, es un campo multidisciplinario que usa los conocimientos generados por otras disciplinas científicas como estadística matemática, teoría de la cinética de los gases, cinética química, termodinámica, matemáticas, análisis numérico o diagnósticos experimentales.

Parte de las dificultades a la hora de hacer el análisis en este trabajo tienen como origen los cambios de tamaño de los mecanismos (número de ecuaciones, diversas escalas...) y la rigidez matemática. Otras complicaciones vienen de la física, desde incertidumbres en determinar el flujo molecular de las especies de un rango que abarca un pequeño porcentaje hasta 10%, y la química donde las incertidumbres en ciertos parámetros de las reacciones pueden aumentar en uno o dos órdenes de magnitud. El campo está plagado de incertidumbres en medidas experimentales y no es usual que los experimentos muestren valores con incertidumbres del orden de $\pm 10\%$, sino mayores. Este caso también se produce cuando los resultados numéricos que se obtiene se comparan con los diferentes mecanismos de reacción ya mencionados anteriormente.

Algunas de estas dificultades no tiene una solución determinada respecto al transporte molecular, que es común en problemas de combustión, e introduce errores del orden del 4%. La incertidumbre experimental se puede reducir (o al menos en pequeña parte) comparando todos los diferentes resultados posibles. Las incertidumbres en la química son difíciles de tratar y solucionar, ya que requieren un conocimiento muy específico, con la permanente actualización de toda la información que se puede publicar por todo el mundo. Esto significa que todos los mecanismos son continuamente modificados con nuevos resultados fundamentales. En un futuro podría ocurrir que este proceso permita a los mecanismos converger en un único mecanismo cinético.

Las simulaciones son llevadas a cabo por el programa informático Cosilab, capaz de simular eficientemente grandes problemas como los definidos anteriormente.

En el proceso de análisis de diferentes mecanismos cinéticos, algunas preguntas fundamentales que puedan surgir van a ser respondidas:

- En el equilibrio termodinámico, la temperatura adiabática de llama y las concentraciones se vuelven independientes del número de átomos de carbonos de la molécula C_nH_{2n+2} , para grandes valores de n (en la práctica es suficiente que $n \geq 3$).
- La velocidad de propagación de llama y límites de flamabilidad también se vuelven independientes del número de átomos de carbonos cuando $n \geq 3$.
- En ignición, la región NTC (Negative Temperature Coefficient) aparece para moléculas de al menos 3 carbonos. El etano está cerca de mostrar este comportamiento en las condiciones establecidas.

Entonces, la estructura de esta tesis sigue los siguientes apartados:

- Una introducción para explicar la importancia de la Combustión en el mundo para la economía y la sociedad, según distintos puntos de vista, y la ciencia fundamental que dirige este campo, que es la cinética química.
- Fundamentos de la combustión de hidrocarburos, que serán discutidos introduciendo las ecuaciones que describen la combustión en un sistema real, que son las ecuaciones de Navier Stokes. Entonces, las ecuaciones se resolverán para un caso determinado, que es el estudio de llamas premezcladas. Además, desarrollaremos esta investigación para el dosado estequiométrico en llamas premezcladas laminares. El equilibrio termodinámico es definido como un límite muy relevante con implicaciones importantes. Algunas de las soluciones analíticas serán introducidas.
- Resultados obtenidos por el equilibrio termodinámico de mezclas de hidrocarburos y aire serán comentados. En particular, las temperaturas adiabáticas de llamas y las fracciones másicas de CO_2 , H_2O , CO y H_2 .
- La propagación de llamas premezcladas será estudiado con los siguientes parámetros. Para el cálculo de las velocidades de propagación de llamas premezcladas, utilizaremos diferentes mecanismos para el cálculo de simulaciones para distintos combustibles (metano, etano, propano y butano). Estas simulaciones serán comparadas con experimentos o resultados numéricos disponibles in la literatura científica, mostrando que todos los mecanismos utilizados producen resultados razonables. Si nos situamos aguas abajo del frente de llama, esperaremos que en este lugar encontremos el equilibrio termodinámico. Entonces, compararemos los resultados obtenidos en el capítulo de equilibrio termodinámico con los calculados aguas abajo del frente de llama, y así poder validar todos los resultados. Además, todos estos cálculos se resolverán para unos valores de presión de 1, 2, 5 y 10 bar

- La ignición isobárica homogénea de hidrocarburos será tratada en diferentes capítulos. Éste es un campo totalmente químico, ya que el fenómeno de transporte molecular no es necesario en tipo de problemas, y todas las variaciones tienen lugar dentro del campo de la Química. Este tipo de problemas permite el uso de mecanismos mucho más detallados. Sin embargo, el mecanismo de San Diego simula adecuadamente los resultados comparados con otros mecanismos mucho más extensos. Además, en este apartado, se utilizarán todos los mecanismos mencionados anteriormente, que son San Diego, GRIMECH, NUI Galway y LLNL.
- Las implicaciones socio-económicas también serán analizadas en este proyecto. Tanto las ventajas como los perjuicios de estos combustibles serán mencionados para los distintos campos, como puede ser la industria, economía... Además, para explicar mejor este capítulo, comentaremos la historia energética de España de las últimas dos décadas y estará acompañada con tabla de datos y figuras.
- Asimismo, discutiremos para cada combustible las aplicaciones que puedan tener. Explicaremos sus usos en la industria o en otros campos como el comercio. Además, comentaremos la relación de resultados, calculados previamente, con diferentes aplicaciones que puede tener en distintos campos.
- Gastos provocados en la realización del proyecto.
- Lista de referencias

2. Abstract

This thesis *Chemical kinetics effects in premixed flame propagation and ignition* has been written by Alberto Gutiérrez García in partial fulfilment of the requirements for the degree Grado en Tecnologías Industriales, at the Universidad Carlos III de Madrid.

This thesis will be devoted to the analysis of the performance of some well known chemical kinetic mechanisms available in the literature. To this end, simulations will be carried out over two canonical problems in the field of Combustion Science: the planar premixed flame propagation and the isobaric autoignition of a homogeneous mixture of fuel and air. Both problems are strongly dependent on chemistry and will be compared with other results available in the specialized literature, taking into account that we are, fundamentally, interested in comparisons with experiments.

The mechanisms included in the analysis are the so called San Diego mechanism, developed by professor Williams and co-workers; the GRIMECH mechanism, developed at the University of Berkeley; the Galway mechanism, developed at the National University of Ireland in Galway, and the Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) mechanism, developed by the Chemical Sciences Divisions of this institution. Many more mechanisms are available in the literature, but this work only aims to evaluate some mechanisms and no to do an exhaustive review of existing mechanisms in the literature.

Mechanism	Number of reactions	Number of species
SD	247	50
GRIMECH	325	53
NUI Galway	1328	230
LLNL	1540	160

These mechanisms are widely used in the field, and were developed with different objectives. The size of the mechanisms range, typically, from thousands of reactions and hundreds of chemical species to tens of reactions and tens of species. The NUI Galway and the LLNL mechanisms are very detailed mechanism, with over 1000 reactions and 200 species that reach large hydrocarbon molecules of up to 7 carbon atoms; on the other side, the San Diego mechanism aims at providing the community with a moderately small multipurpose mechanism, capable of dealing with a wide spectrum of problems (premixed flames, diffusion flames, ignition, extinction...). The GRIMECH is an intermediate between the above mentioned mechanisms that has been optimized, in principle, for natural gas combustion. The San Diego and GRIMECH mechanism cover only species with up to 3 carbon atoms.

Part of the objectives of this thesis is to carry out an evaluation of the above mentioned mechanisms and find out whether the San Diego mechanism is capable of performing acceptably when compared with more detailed kinetics and experiments.

All the phenomena to be dealt with in this thesis are well known in Combustion Science. This is a multidisciplinary field that uses knowledge generated by other scientific disciplines such as Statistical Mechanics, Kinetic Theory of Gases, Chemical Kinetics, Thermodynamics, Mathematics, Numerical Analysis, and Experimental Diagnostics.

Part of the difficulties in doing the analysis carried out in the present work come from the mathematical problem itself are related with the size (number of equations, disparity of scales) and the numerical stiffness. Other difficulties come from the physics, since uncertainties in determining the molecular flux of species ranges from a few percent to a 10%, and the chemistry where uncertainties in certain parameters can indeed rise to one or two orders of magnitude. The field is plagued with uncertainties in experimental measurements and, therefore, it is not unusual that experimental results show uncertainty bands of the order of $\pm 10\%$; this is also the case when numerical results obtained with different mechanism are compared.

Some of these difficulties do not have to a solution, regarding the molecular transport, where we will use the mixture average transport, which is common practice in combustion; it introduces errors of the order of 4%. The experimental uncertainty is reduced (or at least assessed) by comparing different results when possible. Uncertainties in the chemistry are difficult to deal with and to correct them would require very specific knowledge, under permanent research worldwide. This means that all mechanisms are updated with new fundamental results. Eventually, in the long term, this process will lead all chemical mechanisms to converge to a unique single mechanism.

The simulations are carried out using a commercial software as Cosilab, able to deal efficiently with large problems such as those defined herein.

In the process of analyzing the performance of the different chemical mechanisms some fundamental questions have been answered:

- In thermodynamic equilibrium, the adiabatic flame temperature and equilibrium concentrations become independent of the number of carbon atoms n in the alkane molecule (C_nH_{2n+2}) for large values of n (in practice, it suffices $n \geq 3$).
- The flame propagation velocity and flammability limits also become independent of hydrocarbon molecule size for $n \geq 3$.
- In ignition, the Negative Coefficient (NTC) region appears for molecules of at least 3 carbons. Ethane is close to show this behavior in the conditions tested.

The structure of this thesis is as follows:

- An introduction to the importance of Combustion in the present world from economical and sociological points of view. The importance of fundamental science is addressed, in particular Chemical Kinetics. Also the emission of molecules will be mentioned like CO_2 , H_2O , CO or NO and his damages on the environment.
- Fundamentals of hydrocarbon combustion are discussed next, introducing the equations that describe combustion in a real system, where these identities are the Navier Stokes's equations. So, the equations will be resolved for our case, which is the study of laminar premixed flames when equivalence ratio is the unity. Thermodynamic equilibrium is described as a very relevant limit with interesting implications. Some fundamental analytical solutions are introduced.

- Results obtained for Thermodynamic equilibrium of mixtures of hydrocarbons and air are discussed. In particular adiabatic temperatures of combustion and concentrations of elements such as H₂O, CO₂, CO and H₂ will be found, and every calculation will be commented.
- Planar premixed flames are dealt with next. Propagation velocities are found through numerical simulation, using different kinetic mechanisms, for several alkanes (methane, ethane, propane, butane and heptane). Results of propagation velocities and flammability limits compare well with experiments and numerical results available in the literature showing that all the tested mechanisms provide reasonable results. As we move far downstream of the flame front we would expect to find thermodynamic equilibrium; a comparison is made with the results obtained in the chapter dedicated to thermodynamic equilibrium, further validating the results. All these results will be resolved for pressures with a value of 1, 2, 5 and 10 bar.
- Isobaric homogeneous ignition of alkanes is treated in a separate chapter. This is a purely chemical topic since no transport is present in this problem, and all the variations take place due to the Chemistry. This is the kind of problem that allows the use of more complete chemical kinetics. However, the SD mechanism is found to perform very well and to provide results of accuracy similar to other more complicated kinetic mechanisms. In this chapter, the graphics showed will be also resolved with all the mechanism mentioned before, which are San Diego, GRIMECH, NUI Galway and LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory).
- Socio-economic implications of this work are analysed. The advantages and prejudices of these combustibles will be mentioned for several fields like for example economy, industry... Furthermore, to explain better this chapter, the energetic history of Spain of the last two centuries will be commented and will be accompanied with data table and figures.
- The applications of each combustible will be mentioned. Then, we explained the uses in the industry, in the commerce... Furthermore, we will discuss the relation of the results, solved before, with several applications that could have in different fields.
- Incurred Costs in realizing the project are detailed in the last chapter
- List of references

3. Capítulo 1: Introducción

3.1. Importancia de la Energía

Con el inicio de la Revolución Industrial en los siglos XVIII-XIX en Inglaterra, se marcó el inicio de la Edad Contemporánea, que supuso un cambio en la industria, convirtiéndose en el principal pilar de la economía global. Esto provocó un cambio no sólo económico, sino tanto social como tecnológico. Se pasó de una economía basada en la agricultura en otra totalmente diferente basada en una economía de carácter urbano, industrializado y mecanizado.

Además, este cambio radical provocó un aumento exponencial del uso de la energía, ya que podemos denominar a ésta como el embrión de la Industria. Por lo tanto, la energía tiene una importancia esencial en la actualidad, ya que, sin ella el mundo actual sería muy diferente y probablemente con una calidad de vida mucho peor de la que disfrutamos ahora.

A continuación, se muestra en un gráfico el consumo de energía mundial desde el año 1970 con previsiones hasta el 2030.

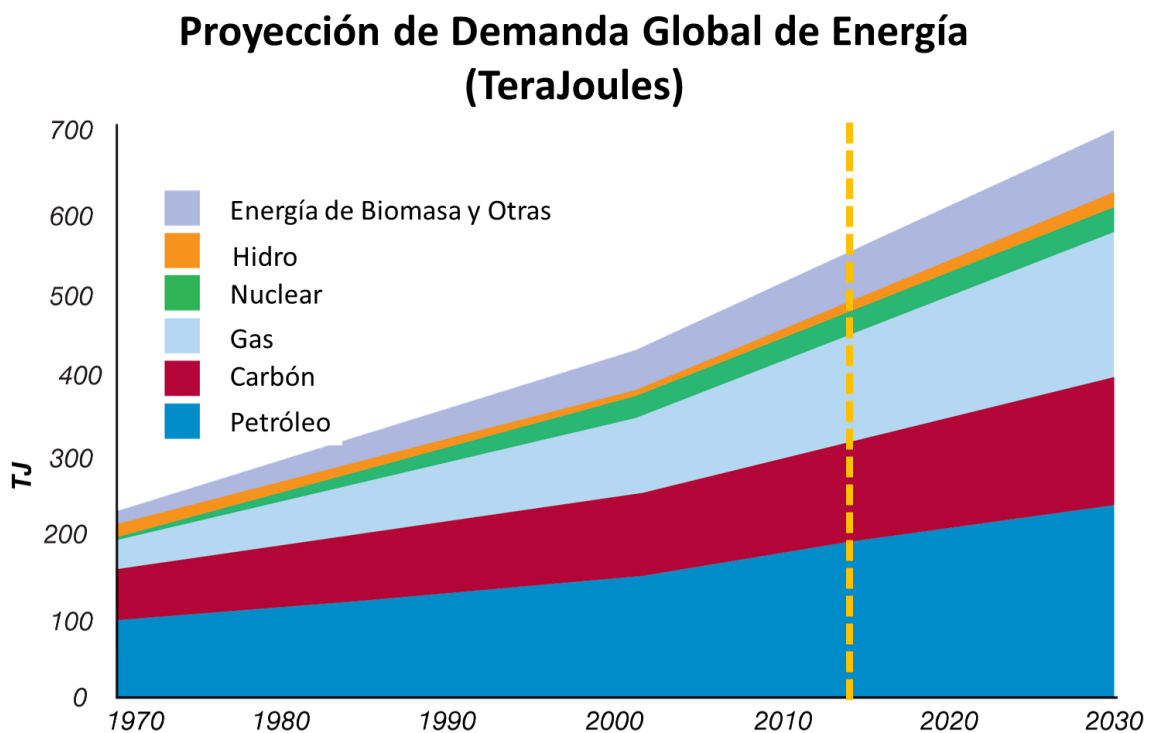


Figura 3.1.1 Consumo de energía primaria global [1]

Como podemos ver, en el año 2013 más del 90% de la energía obtenida se consigue por medio de hidrocarburos como el petróleo, carbón o gas. Entonces, podemos afirmar que el papel que desempeñan los hidrocarburos en la economía mundial es primordial en la actualidad, y lo seguirá siendo en el futuro. Al ser un bien escaso, y dados sus efectos sobre el medio ambiente, merece la pena optimizar su uso.

Los grandes inconvenientes de estos combustibles son la creciente demanda, el coste elevado de estos recursos, las existencias limitadas y las grandes cantidades de

contaminantes que producen. Durante la combustión es inevitable la aparición de contaminantes como CO_2 y vapor de agua, ya que son productos intrínsecos de este proceso químico. Sin embargo, también se producen contaminantes como CO , NO_x , SO_x ... cuya concentración depende de la composición del combustible, de la tecnología empleada y del régimen en que opera el motor.

Por este motivo, en la actualidad existe la tendencia de operar los motores o turbinas con un dosado bajo, es decir, con poco combustible, para así evitar una gran emisión de contaminantes. Además, en los países desarrollados, los motores más utilizados son los de cuatro tiempos debido a un menor consumo de combustible y a una mayor eficiencia a la hora de producirse la combustión. En contrapartida, en los países en vías de desarrollo o pobres se siguen utilizando motores de dos tiempos provocando una mayor emisión tanto de contaminantes como productos inquemados (combustible mal quemado). Muchos de estos contaminantes son gases de efecto invernadero que producen un aumento de la temperatura media terrestre que entre otros efectos produce el deshielo de los casquetes polares [2] [3].

Por estos motivos, y con la celebración de grandes conferencias o protocolos como la de Kyoto o Montreal se está intentando cambiar la forma de obtener energía, es decir, sustituir los hidrocarburos por otro tipo de fuentes de energías menos contaminantes, y ahí es donde las energías renovables juegan un papel importante [4][5].

3.2. Importancia de la combustión en la generación de electricidad

El proceso de combustión es probablemente, de todos los procesos químicos que conocemos en la actualidad el más importante, ya que gracias a él hemos podido desarrollarnos hasta la civilización actual. Mientras que el hombre en la Prehistoria consumía muy poca energía en forma de alimentos y de leña, el hombre actual consume una enorme cantidad tanto directa (energía eléctrica, combustible) como indirectamente (plásticos, papel, comunicaciones, vivienda, vestidos, etc.)

Sin embargo, la combustión es un campo muy amplio y con muchísimas aplicaciones. El quemado bajo control de combustibles en calderas de vapor (ciclo Rankine) o para calentar aire (ciclo Brayton), o para procesos metalúrgicos, en motores para producir empuje o potencia (ciclo Otto o Diésel) o en incineradores para destruir residuos, son ejemplos de combustión [6] [7].

En esta investigación, lo que haremos es simular el proceso de combustión de diversos hidrocarburos para más tarde, estudiar el comportamiento de las variables más importantes que determinan este proceso químico.

3.3. Papel de la cinética química

En cualquier proceso industrial es necesario conocer la rapidez de cualquier reacción química. Esta necesidad la cubre la cinética química que se define como el campo de la fisicoquímica cuya función es el estudio de la velocidad con la que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos.

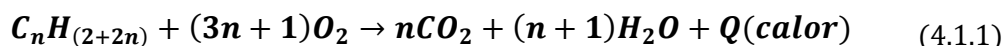
En la vida diaria nos podemos encontrar con reacciones lentas o rápidas, pues una de las funciones de la cinética química es cuantificar la rapidez con la que ocurre ese proceso [8] [9].

En este trabajo, el papel de la cinética química también es importante, ya que controla la mayoría de las variables con las que vamos a trabajar. La mayoría de los datos y propiedades relacionados con el campo de la cinética química están incluidos en bases de datos a menudo disponibles en internet, que son llamados mecanismos de reacción.

4. Capítulo 2: Combustión de Hidrocarburos

4.1. Propiedades de la combustión de hidrocarburos

En el caso de los alcanos, esta oxidación tiene lugar globalmente mediante la reacción irreversible:



en la cual, 1mol del alcano $C_nH_{(2+2n)}$, cuya molécula contiene n átomos de carbonos, reaccionan con $(3n + 1)$ moles de oxígeno molecular, produciendo n moles de dióxido de carbono (CO_2), y $(n + 1)$ moles de agua (H_2O) y liberando energía en forma de calor (Q).

En esta reacción global, la proporción en que reacciona el combustibles con el oxígeno es $1 \text{ mol } C_nH_{(2+2n)} / (3n + 1) \text{ de } O_2$, que es la proporción estequiométrica de la reacción. Esta proporción se puede expresar en termodinámica como $(m_F / m_{O_2})_{st}$.

La reacción química no siempre tiene lugar en proporciones estequiométricas. Una variable fundamental en el campo de la combustión es el dosado relativo o riqueza, que se define como:

$$\phi = \frac{\frac{m_F}{m_{O_2}}}{\left(\frac{m_F}{m_{O_2}}\right)_{st}} = \frac{\frac{m_F}{m_{O_2}}}{\left(\frac{m_F}{m_{O_2}}\right)_{st}} \quad (4.1.2)$$

Si la combustión tiene lugar en proporciones estequiométricas $\phi = 1$, si hay menos combustible del necesario para consumir los reactivos se dice que la combustión tiene lugar en regimen pobre ($\phi < 1$), y si hay un exceso de combustible, la combustión tiene lugar en regimen rico ($\phi > 1$).

Aunque en ciertos casos la reacción química (4.1.1) proporciona una aproximación suficiente, en realidad la combustión de un hidrocarburo tiene lugar de un modo mucho más complicado y en el proceso intervienen cientos de especies químicas, y miles de reacciones. A modo de ilustración, reproducimos a continuación la cinética de la combustión del hidrógeno que es la más sencilla y que es un pequeño subsistema presente en la combustión de todos los hidrocarburos.

Reacción		A^a	n^a	E^a
	Hydrogen-oxygen chain			
1. $H + O_2 \rightarrow OH + O$		3.52×10^{16}	-0.7	71.4
2. $H_2 + O \rightarrow OH + H$		5.06×10^4	2.7	26.3
3. $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$		1.17×10^9	1.3	15.2
4. $H_2O + O \rightarrow OH + OH$		7.60×10^0	3.8	53.4
	Direct recombination			
5. $H + H + M \rightarrow H_2 + M$		1.30×10^{18}	-1.0	0.0
6. $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$		4.00×10^{22}	-2.0	0.0
7. $O + O + M \rightarrow O_2 + M$		6.17×10^{15}	-0.5	0.0
8. $H + O + M \rightarrow OH + M$		4.71×10^{18}	-1.0	0.0
9. $O + OH + M \rightarrow HO_2 + M$		8.00×10^{15}	0.0	0.0
	Hydroperoxyl reactions			
10. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	k_o	5.75×10^{19}	-1.4	0.0
	k_∞	4.65×10^{12}	0.4	0.0
11. $HO_2 + H \rightarrow OH + OH$		7.08×10^{13}	0.0	1.2
12. $HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$		1.66×10^{13}	0.0	3.4
13. $HO_2 + H \rightarrow H_2O + O$		3.10×10^{13}	0.0	7.2
14. $HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$		2.00×10^{13}	0.0	0.0
15. $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$		2.89×10^{13}	0.0	-2.1
	Hydrogen peroxide reactions			
16. $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	k_o	2.30×10^{18}	-0.9	-7.1
	k_∞	7.40×10^{13}	-0.4	0.0
17. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$		3.02×10^{12}	0.0	5.8
18. $H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$		4.79×10^{13}	0.0	33.3
19. $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$		1.00×10^{13}	0.0	15.0
20. $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$		7.08×10^{12}	0.0	6.0
21. $H_2O_2 + O \rightarrow HO_2 + OH$		9.63×10^6	2.0	2.0

Fig. 4.1.1 Mecanismo de reacción de la Universidad de San Diego para la combustión del hidrógeno [10]

Nótese que, para el caso del hidrógeno, la reacción global de combustión quedará:



En esta reacción global aparecen tres especies (mayoritarias), mientras que en la cinética detallada aparecen 9 especies y 21 reacciones químicas.

En casi todas las aplicaciones, la combustión tiene lugar en fase gaseosa. Si alguno de los reactivos se encuentra inicialmente en otra fase (líquida o sólida), es preciso vaporizarlo antes de que la combustión tenga lugar.

La combustión tiene lugar, normalmente, en una zona delgada que se denomina llama. Hay básicamente dos tipos de llamas:

- **Llamas premezcladas:** son aquellas en las que el combustible y el oxidante se encuentran inicialmente mezclados. En este caso la llama separa los reactantes (premezclados) de los productos de la combustión.
- **Llamas de difusión o no premezcladas:** son aquellas en las que el combustible y el oxidante (inicialmente separados) llegan a la llama sin apenas ningún grado de premezcla. En este caso la llama separa dos regiones del espacio, una región que contiene el combustible, y otra región que contiene el oxidante. Oxidante y combustible llegan a la llama, donde reaccionan generándose los productos, que se difunden hacia ambos lados de la llama, y energía.

Atendiendo a las propiedades del flujo, éste puede ser laminar como sucede cuando el número cuando el número de Reynolds es suficientemente bajo, o turbulento si el número de Reynolds es superior a su valor crítico.

En los sistemas de interés en ingeniería, la combustión tiene lugar en régimen turbulento y, por tanto, es esencialmente un proceso tridimensional y no estacionario. A menudo, si se promedian los resultados se buscan soluciones bidimensionales (2D), unidimensionales (1D) o incluso cero-dimensionales (0D).

La complejidad de la física hace imposible abordar simulaciones detalladas de combustiones turbulentas, y en su lugar, dependiendo de la finalidad del estudio particular, se abordan simulaciones 0D, 1D, 2D reteniendo los aspectos de interés. Normalmente, los estudios 0D permiten abordar aspectos de cinética química detallada y a medida que se reducen dimensiones a las simulaciones, se hace necesario simplificar la cinética e incorporar las dependencias espaciales de las variables.

Cabe mencionar que con diferentes dosados relativos, las reacciones determinantes van cambiando, es decir, con dosados diferentes obtendremos diferentes proporciones de los productos resultantes de la combustión. Por ejemplo, con dosados ricos, se obtendrá mayor proporción de masa de CO y HC_s (productos inquemados), mientras que con dosados cercanos al estequiométrico, se consigue mayor cantidad de NO . Por lo tanto, debido a la gran variabilidad existente durante la combustión, podemos estimar qué reacciones se producirán con mayor o menor precisión según el dosado relativo de la llama.

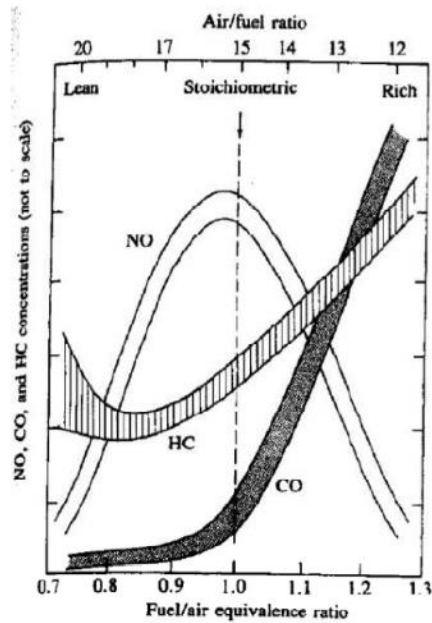


Figura 4.1.2 Comportamiento de emisión de gases contaminantes en función del dosado relativo [11]

La mayoría de las reacciones que se producen durante la combustión, además de sus reactivos, productos, características químicas y físicas están recogidas en bases de datos para su empleo en herramientas de simulación.

Todo esto será útil para hallar una de las variables más importantes de este trabajo que es la velocidad de propagación de llama, ya que guarda una gran relación con la velocidad de reacción y puede ser determinante a la hora de escoger un combustible para un uso determinado.

4.2. Ecuaciones de Conservación

Estas ecuaciones describen el comportamiento de cualquier fluido o el flujo alrededor del ala de un avión, proyectil... También son adecuadas para flujos naturales como las corrientes oceánicas y flujos atmosféricos. Para resolver problemas de dinámica de flujos reactivos es preciso disponer de las ecuaciones capaces este tipo de flujos. Estas ecuaciones son las expresiones de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía. En el caso de un medio continuo que abarca la inmensa mayoría de los problemas de interés, estas ecuaciones son las de Navier Stokes, complementadas con las ecuaciones de la energía y de conservación de las especies químicas, junto con las leyes de estado adecuadas. En nuestro trabajo utilizaremos estas ecuaciones que reproducimos a continuación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (4.2.1)$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \rho \vec{f}_m + \nabla \cdot \vec{\tau} \quad (4.2.2)$$

$$\frac{\partial \rho \left(h + \frac{v^2}{2} \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \vec{v} \left(h + \frac{v^2}{2} \right) \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \vec{f}_m + \nabla \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{v}) - \vec{q}_r \quad (4.2.3)$$

Añadimos las ecuaciones, que provienen de la conservación de las especies químicas y de la energía:

$$\frac{\partial \rho Y_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho (\vec{v} + \vec{v}_{a_\alpha}) Y_\alpha) = \omega_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, N, \quad (4.2.4)$$

Asimismo, complementamos con las ecuaciones de estado de la termodinámica:

$$\frac{p}{\rho} = TR \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \right) \quad (4.2.5)$$

$$h = h(T, p, Y_\alpha) = \sum_{\alpha=1}^N Y_\alpha h_\alpha \quad (4.2.6)$$

$$h_\alpha = h_\alpha^r + h_\alpha^T = h_\alpha^r + \int_{T_r}^T C_{p_\alpha}(T) dT \quad (4.2.7)$$

También hay que incluir una serie de relaciones que son:

- Ley de Navier:

$$\tau'_{ij} = \mu (\nabla_i v_j + \nabla_j v_i) + \left(\mu_v - \frac{2}{3} \mu \right) \nabla_i v_i \quad (4.2.8)$$

- La velocidad de difusión de las especies, sin considerar fuerzas eléctricas, barodifusión ni termodifusión, que viene definido por la ecuación de Stefan-Maxwell, es:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (\vec{v}_{dj} - \vec{v}_{di}) \quad (4.2.9)$$

Dónde:

$$\vec{J}_i = \rho Y_i \vec{v}_{di}$$

Es el flujo molecular de la especie i.

A menudo, se usa una simplificación de las ecuaciones de las ecuaciones de Stefan-Maxwell, dada por la Ley de Fick:

$$\vec{J}_i = \rho D_i \nabla Y_i$$

- Ley de Fourier que, sin considerar efecto Dufour, adopta la forma:

$$\vec{q} = -K \nabla T + \sum_{\alpha=1}^N \vec{J}_{\alpha} h_{\alpha} \quad (4.2.10)$$

Además, debemos emplear las velocidades de reacción proporcionados por la producción química de cada especie . Si se considera un conjunto de r reacciones dado por:

$$\sum_{\alpha=1}^M \nu'_{\alpha j} M_{\alpha} \rightleftharpoons \sum_{\beta=1}^N \nu''_{\beta j} M_{\beta}, \quad j = 1, \dots, r \quad (4.2.11)$$

$$\omega_{\alpha} = M_{\alpha} \sum_{j=1}^r (\nu''_{\alpha j} - \nu'_{\alpha j}) \omega_j \quad (4.2.12)$$

Donde:

$$\omega_j = k_{f_j} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho Y_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right)^{\nu'_{\alpha j}} - k_{b_j} \prod_{\alpha=1}^N \left(\frac{\rho Y_{\alpha}}{M_{\alpha}} \right)^{\nu''_{\alpha j}} \quad (4.2.13)$$

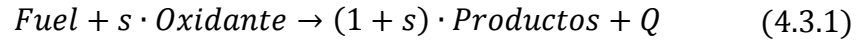
$$k_{f_j} = A_f e^{-\frac{E_{f_j}}{RT}} \cdot T^{\gamma_{f_j}} \quad (4.2.14)$$

$$k_{b_j} = A_b e^{-\frac{E_{b_j}}{RT}} \cdot T^{\gamma_{b_j}}$$

Además, el problema concreto queda definido por las condiciones de contorno y las condiciones iniciales:

4.3. Propagación estacionaria de una llama plana

Ilustraremos a continuación el problema de la propagación de una llama plana en una premezcla de combustible y aire. Consideraremos por brevedad, que la cinética está dada por una reacción global irreversible:



Con velocidad de reacción dada por una ley del tipo Arrhenius:

$$\Omega = B\rho^{n_F+n_O}Y_F^{n_F}Y_O^{n_O}e^{-E/RT} \quad (4.3.2)$$

Donde s es la masa de oxidante necesaria para quemar completamente la unidad de masa de combustible, Ω es la velocidad de reacción, B es el factor de frecuencia, ρ es la densidad, Y_F e Y_O las fracciones másicas de combustible y oxidante, T es la temperatura y E la energía de activación de la reacción y R es la constante del gas.

Si adoptamos un sistema de referencia ligado al frente de la llama, que se mueve a una velocidad V_L respecto a tierra, el problema se convierte en estacionario y V_L es autovalor del problema (sólo existe solución estacionaria para un determinado valor de V_L).

El planteamiento del problema, si adoptamos la ley de Fick para la difusión de las especies, consideramos que el calor específico de la mezcla es constante, suponemos que el número de Lewis de combustible y oxidante es constante y de valores L_F y L_O respectivamente, queda:

$$\rho u \frac{\partial Y_F}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_F \frac{\partial Y_F}{\partial x} \right) - \Omega \quad (4.3.3)$$

$$\rho u \frac{\partial Y_O}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_O \frac{\partial Y_O}{\partial x} \right) - s\Omega \quad (4.3.4)$$

$$\rho u \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{Q}{c_p} \Omega \quad (4.3.5)$$

$$\rho u = \rho_0 V_L = m = cte \quad (4.3.6)$$

Estas ecuaciones deben ser completadas con la ecuación de estado de los gases ideales, que para bajas velocidades se puede escribir como:

$$\rho T = \rho_0 T_0 \quad (4.3.7)$$

Dado que la presión varía y hemos considerado que la masa molar es constante.

Además, es preciso especificar unas condiciones de contorno:

$$x \rightarrow -\infty : Y_F = Y_{Fu}, Y_O = Y_{Ou}, T = T_0 \quad (4.3.8)$$

$x \rightarrow -\infty$: Sistema en equilibrio termodinámico con la cinética considerada

$$T \rightarrow T_e; Y_F \rightarrow Y_{F_e}; Y_O \rightarrow Y_{O_e} \quad (4.3.9)$$

Que se puede especificar como que la solución se hace independiente de x :

$$\frac{\partial Y_F}{\partial x} = \frac{\partial Y_O}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (4.3.10)$$

En un dominio suficientemente grande.

En la siguiente figura se muestra la estructura de la solución en caso de llama estequiométrica. No se representan las distintas escalas de las fracciones másicas, temperatura y velocidad de reacción por claridad y la escala de longitudes es típica de las llamas premezcladas.

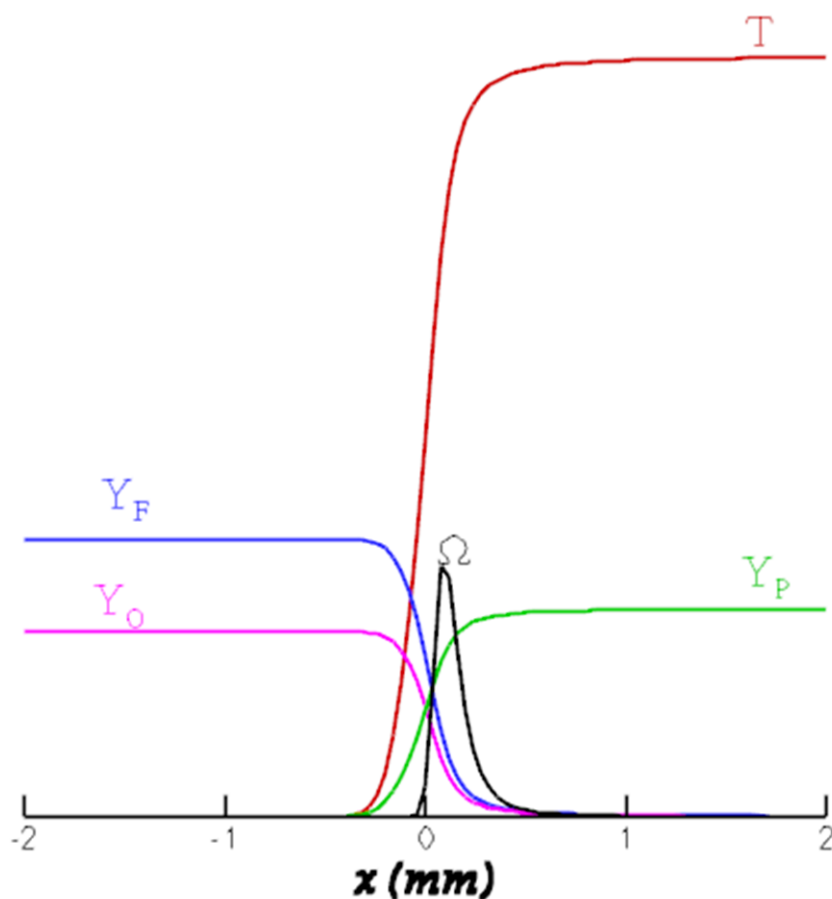


Fig. 4.3.1

Obsérvese cómo aguas arriba del frente de llama no hay reacción química ($\Omega = 0$), quedando ésta una zona delgada, (zona de reacción). Aguas abajo de la zona de reacción, la solución tiende al equilibrio termodinámico ($\frac{\partial}{\partial x} = 0$).

El problema, así planteado, admite un tratamiento mediante técnicas asintóticas que permiten obtener para valores grandes de E la estructura aproximada de la solución, representada en la gráfica 4.3.1 así como el valor de la velocidad de propagación:

$$S_L^2 = \frac{2\Gamma(n_F+n_O+1)BY_{O_u}^{n_O}Y_{F_u}^{n_F-1}e^{-\frac{E}{RT}}k_e \rho e^{n_F+n_O}}{\beta^{n_F+n_O+1}C_p \rho O^2} L_F^{n_F} L_O^{n_O} \frac{C_p(T_e-T_0)}{QY_{F_u}} \frac{SY_{F_u}}{Y_{O_u}} \quad (4.3.11)$$

No entraremos aquí en el desarrollo algebraico de esta solución, simplemente añadiremos que el análisis se basa en que para valores suficientemente grandes de la energía de activación, la reacción ocurre en una capa muy delgada.

Aguas arriba de la misma la reacción está congelada ($\Omega = 0$), y se produce un balance entre los términos convectivos y difusivos de las ecuaciones, en la zona de reacción los términos convectivos son despreciables (balance difusivo-reactivo) y aguas abajo de la zona de reacción hay equilibrio termodinámico. Estas deben quedar acopladas y en el proceso se obtiene el resultado (4.3.11) para V_L .

En las simulaciones realizadas en este proyecto, gran parte de las hipótesis realizadas en la formulación expuesta anteriormente, se rebajan, quedando un problema mucho más complicado de resolver y que debe ser resuelto numéricamente. En particular:

- Especialmente, la cinética será mucho más realista, incluyendo cientos de reacciones.
- El número de especies aumenta considerablemente incluyendo entre otras C_nH_{n+2} , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , CO ...
- El transporte molecular es mucho más complicado.
- La masa molecular no se considera constante, aunque sí la presión.
- C_p es función de T y de la composición en cada punto.

4.4. El equilibrio termodinámico

4.4.1. Concepto del equilibrio termodinámico

Según las leyes de la Termodinámica, el equilibrio termodinámico se produce cuando todas las variables (temperatura, masa, presión...) que describen su estado no varían a lo largo del tiempo, es decir, son constantes.

4.4.2. Ecuaciones del equilibrio termodinámico

Se supone conocida la composición de cada molécula en función de los átomos a partir de sus reacciones de formación:

$$M_i = \sum_j v_{ij} M_j \quad j = 1, 2, \dots, E \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (4.4.1)$$

Siendo E el número de entidades o elementos conservativos y C el número de componentes reactantes. También se suponen conocidas las reacciones globales entre los componentes:

$$\sum_{i=1}^{reactivos} v_{i,r} M_i = \sum_{i=1}^{productos} v_{i,r} M_i \quad (4.4.2)$$

O bien:

$$\sum_{i=1}^C v_{i,r} M_i = 0 \quad r = 1, 2, \dots, R \quad y \quad R = C - E \quad (4.4.3)$$

Siendo R el número de reacciones independientes (a la relación $R=C-E$ se le llama regla de Volterra). Las relaciones entre las velocidades de producción de los demás compuestos a partir de las consideradas como independientes serán:

$$w_i = \sum_{r=1}^R v_{i,r} w_r \quad i = 1, 2, \dots, E \quad (4.4.6)$$

Se denominan relaciones de Shvab-Zel'dovich, donde los $v_{i,r}$ son los coeficientes estequiométricos de las relaciones de composición de los demás productos, $i = E + 1 \dots c$ a partir de los productos base $r = 1 \dots R$ ($M_i = \sum_j v_{ir} M_r$).

La termodinámica enseña que la composición de equilibrio n_i ($n_i = n_{i0} + v_i \xi$) de un sistema de C componentes, integrado por n_e cantidades de elementos conservativos (n_e es conocido a partir de la composición inicial n_{i0}) en presencia de un baño a T y p dados, viene determinada por las $C=E+R$ ecuaciones:

$$n_e = \sum_{i=1}^C v_{ei} n_i \quad e = 1, 2, \dots, E \quad (E \text{ ecuaciones conservativas}) \quad (4.4.7)$$

$$\left. \frac{\partial G(T, p, n_i)}{\partial \xi_r} \right|_{T, p, \xi_r} = 0 \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (R \text{ ecuaciones de equilibrio}) \quad (4.4.8)$$

Siendo $G(T, p, n_i)$ el potencial de Gibbs.

Las ligaduras de equilibrio se pueden poner de otra forma, en función de la afinidad A y la constante de equilibrio, a partir de la expresión general:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i = -SdT + Vdp - \sum_{r=1}^R A_r d\xi_r \quad (4.4.9)$$

$$\text{con } A_r = -\sum_{i=1}^C \nu_{i,r} \mu_i \text{ y } 0 = \sum_{i=1}^C \nu_{i,r} M_i \quad (4.4.10)$$

De donde se deduce que las condiciones de equilibrio serán $A_r = 0$.

Introduciendo la constante de equilibrio $K(T, p^*)$:

$$A_r(T, p, x_i) = -\sum_{i=1}^C \nu_{i,r} \mu_i^*(T, p^*) - \sum_{i=1}^C \nu_{i,r} RT \ln \left(\frac{\nu_i x_i p}{p^*} \right) = RT \ln \left(\frac{K_r(T, p^*)}{\prod_{i=1}^C \left(\frac{\nu_i x_i p}{p^*} \right)^{\nu_{i,r}}} \right) \quad (4.4.11)$$

Es decir, con $A^*(T, p^*) = -\sum \nu_{i,r} \mu_i^*(T, p^*) = RT \ln K_r(T, p^*)$, se concluye que las R condiciones de equilibrio de (4.5.7) y (4.5.8) se pueden escribir como:

$$\ln \prod_{i=1}^C \left(\frac{\nu_i x_i p}{p^*} \right)^{\nu_{i,r}} = \ln K_r(T, p^*) = \frac{-\sum_{i=1}^C \nu_{i,r} g_i^*(T, p^*)}{RT} = \frac{-\sum_{i=1}^C \nu_{i,r} g_i^*(T^*, p^*)}{RT^*} \quad (4.4.12)$$

$$+ \frac{-\sum_{i=1}^C \nu_{i,r} h_i^*(T^*, p^*)}{RT^*} \left(1 - \frac{T^*}{T} \right)$$

Se llama temperatura adiabática de llama, T_{ad} , a la que alcanzarían los productos de la combustión en un sistema aislado térmicamente y mantenido a presión constante inicialmente a T^*, p^* . El valor de T_{ad} se obtiene del balance energético para un volumen de control en régimen estacionario con $\dot{Q} = \dot{W} = 0$ y energías cinéticas y potenciales despreciables. Esto es:

$$\sum_{i=1}^{\text{reactivos}} n_i h_i(T_{entrada}, p) = \sum_{i=1}^{\text{productos}} n_i h_i(T_{ad}, p) \quad (4.4.13)$$

$$\sum_{i=1}^{\text{reactivos}} n_i h_i(T^*, p^*) + \left[\sum_{i=1}^{\text{reactivos}} n_i h_i(T_{entrada}, p) - \sum_{i=1}^{\text{reactivos}} n_i h_i(T^*, p^*) \right] =$$

$$\sum_{i=1}^{\text{productos}} n_i h_i(T^*, p^*) + \left[\sum_{i=1}^{\text{productos}} n_i h_i(T_{ad}, p) - \sum_{i=1}^{\text{productos}} n_i h_i(T^*, p^*) \right] \quad (4.4.14)$$

Donde $h_i(T^*, p^*) = h_{i,f}^*$ es la entalpía estándar de formación del compuesto i , y se han considerado separadas las sustancias tanto a la entrada como a la salida. Para obtener T_{ad} , de (4.4.14) y despreciando la entalpía termomecánica de los reactivos, pueden seguirse varios caminos:

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} \nu_i [h_i(T_{ad}, p^*) - h_i(T^*, p^*)] \quad (4.4.15)$$

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} \nu_i \int_{T^*}^{T_{ad}} C_{pi} dT \quad (4.4.16)$$

$$PCI = \sum_{i=1}^{\text{productos}} \nu_i C_{pi}(T_{ad}, -T^*) \quad T_{ad} = T^* + \frac{PCI}{\sum_{i=1}^{\text{productos}} \nu_i C_{pi}} \quad (4.4.17)$$

$$PCI = C_p(T_{ad} - T^*) \sum_{i=1}^{productos} \nu_i \quad T_{ad} = T^* + \frac{PCI}{C_p \sum \nu_i} \quad (4.4.18)$$

5. Capítulo 3: Resultados de equilibrio termodinámico para alcanos

En este capítulo, estudiaremos distintas variables como son la temperatura adiabática de llama y las emisiones de CO_2 , H_2O , CO Y H_2 en función del dosado relativo para el equilibrio termodinámico. Entonces, calcularemos los resultados para cada combustible, que abarcan desde el metano hasta el heptano, para luego más tarde comentar cada gráfica. Para ello, utilizaremos como datos iniciales 300K para la temperatura y 1 bar para la presión en todos los apartados que se presentan a continuación.

Si estudiamos la relación entre C/H (moles de carbono dividido por moles de hidrógeno) y el dato n de la ecuación (4.1.2), podemos apreciar que a número bajos de n, el crecimiento de éste cociente es elevado, mientras que para n más bajos, el crecimiento se estabiliza llegando al límite $C/H = 0.5$, dejando de ser dependiente el factor C/H del número de carbonos (n). A continuación adjuntamos una gráfica para ilustrar este fenómeno.

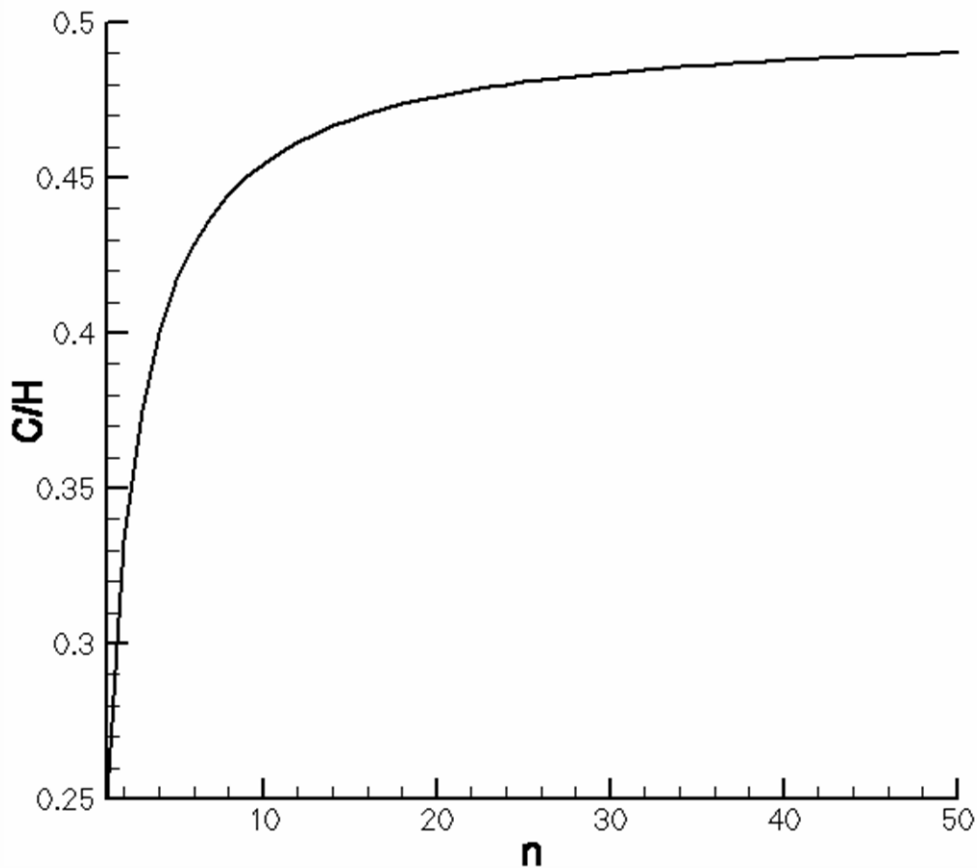


Fig. 5.1

Este fenómeno tendrá consecuencias importantes en los siguientes apartados, ya que limitará diversos comportamientos que se podrán observar en las gráficas siguientes.

5.1. Temperatura Adiabática de llama

La temperatura adiabática de llama se define como la temperatura que alcanza se alcanza en equilibrio termodinámico en condiciones adiabáticas, es decir, sin pérdidas de calor.

En esta investigación utilizaremos como comburente aire atmosférico que tendremos como 79% N_2 y 21% O_2 en volumen, por lo que la temperatura de llama será inferior de la que se obtendría si el oxidante fuera O_2 puro. Además vamos a considerar un sistema adiabático sin pérdidas de calor.

Con todos estos conceptos ya explicados, procederemos a calcular las temperaturas adiabáticas de llama en el equilibrio termodinámico en función del dosado relativo, para diferentes hidrocarburos. Para ello, las simulaciones se realizan utilizando Cosilab.

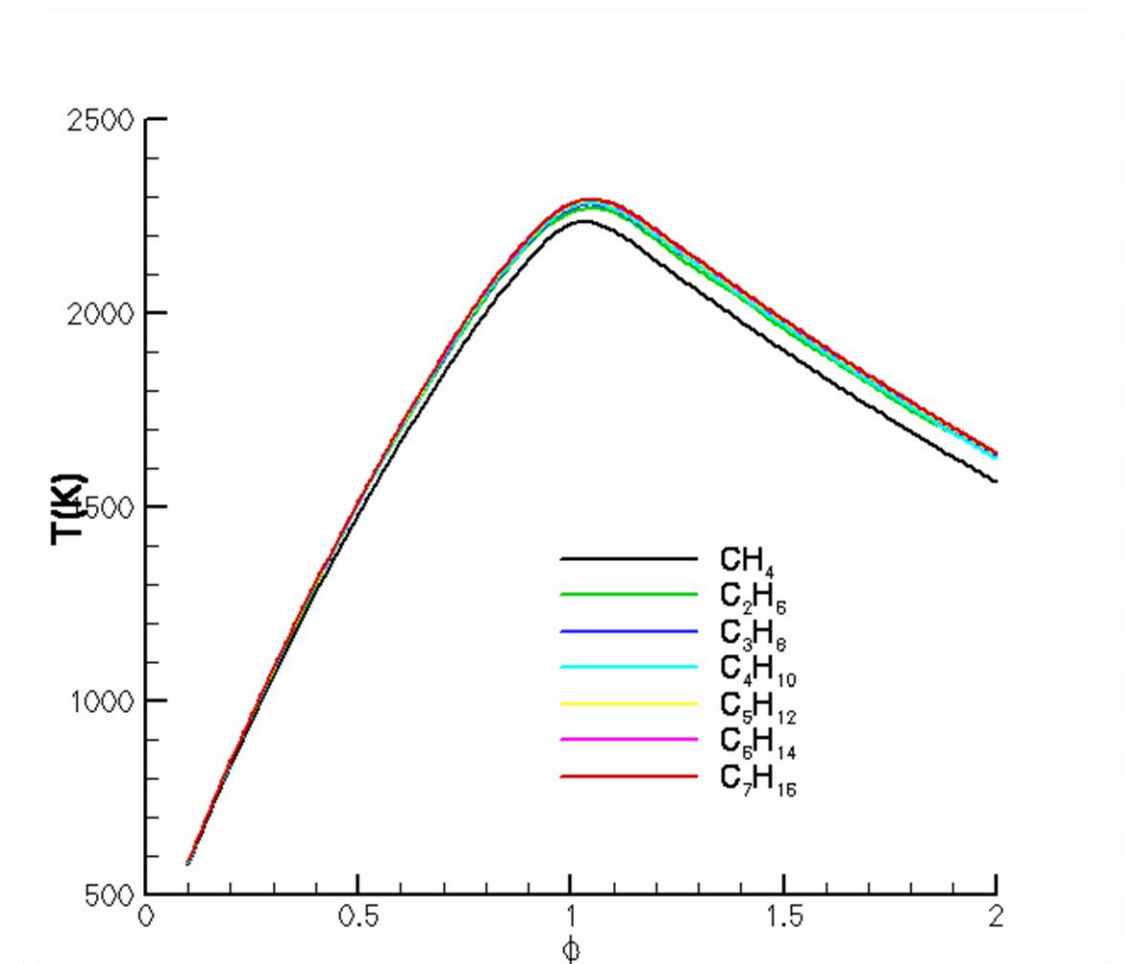


Figura 5.1.1

Como podemos observar, las variaciones entre los alcanos son pequeñas, siendo el metano el único que se separa del resto por la diferencia de estructura molecular (no hay ningún enlace entre los carbonos). Al aumentar el número de

carbonos en una estructura molecular de un hidrocarburo, no ocasiona un aumento en la temperatura adiabática de llama significativamente, es decir, aumenta con los primeros compuestos, pero con el resto la temperatura se mantiene uniforme, esto tiene como causa la relación C/H explicada anteriormente con la gráfica 5.1, ya que la temperatura deja de ser dependiente de este factor con un número determinado de carbonos.

Además, podemos observar que la temperatura es máxima en el dosado estequiométrico. Este hecho es coherente, ya que en ese punto la proporción de combustible y oxidante es óptima, provocando que la combustión sea completa.

5.2. Fracción másica de CO_2

Como dijimos anteriormente, en la combustión de cualquier hidrocarburo vamos a obtener CO_2 independientemente de cualquier otro factor, en mayor o menor cantidad ya que estamos ante un producto final.

A continuación se muestran los resultados obtenidos por Cosilab en el equilibrio termodinámico:

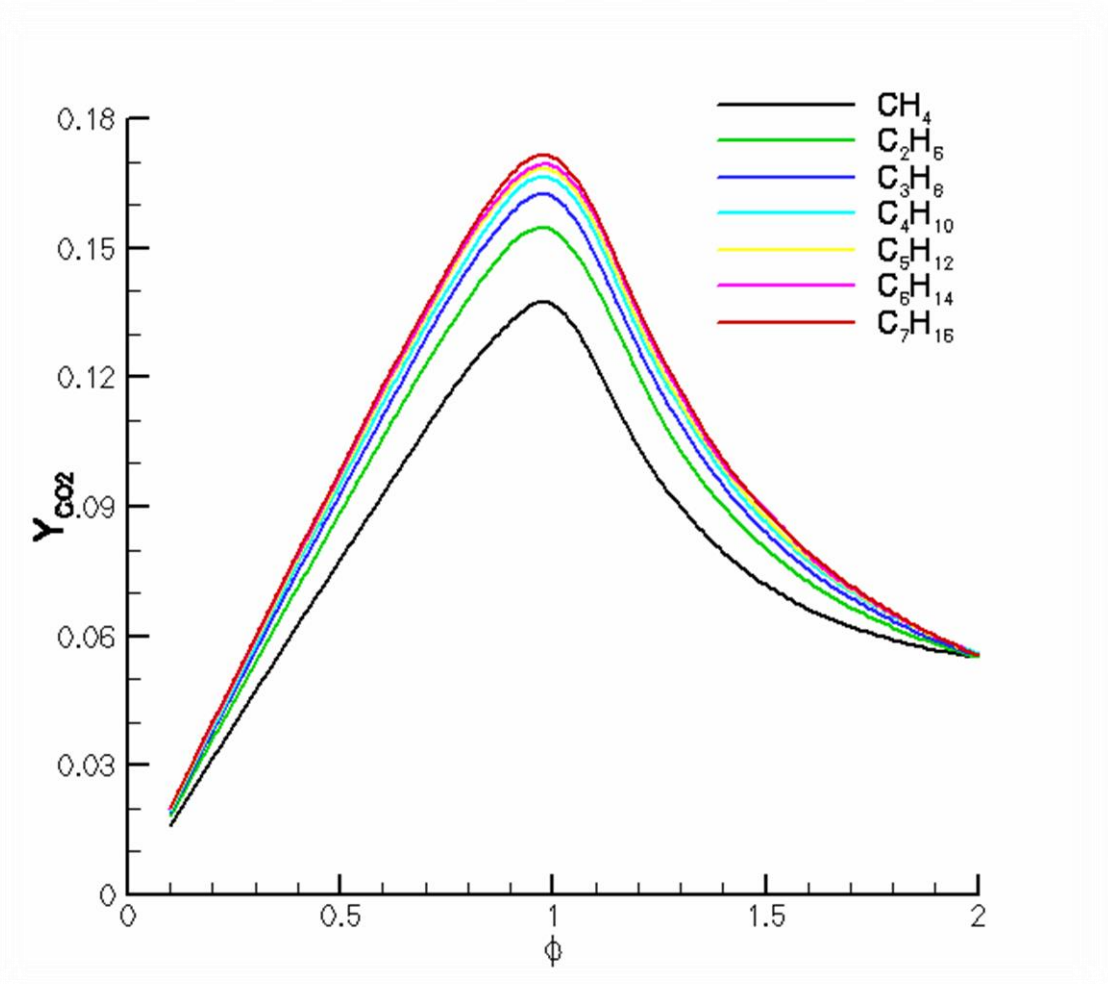


Figura 5.2.1

Como es lógico, la máxima concentración de CO_2 se produce en el dosado estequiométrico ya que es el punto idóneo, donde la combustión se produce de forma eficiente, por lo tanto, la fracción másica de CO_2 será máxima. Además, podemos observar que a medida que aumentamos el número de carbonos en la estructura molecular del hidrocarburo, la fracción másica de CO_2 aumenta hasta un cierto número de ellos. Este comportamiento es lógico con lo ya explicado anteriormente, ya que con un mayor número de átomos de carbono, hay más posibilidades de formar mayor cantidad de CO_2 , hasta llegar a estabilizarse en los últimos hidrocarburos estudiados que son heptano, hexano, pentano y butano.

5.3. Fracción másica de H_2O

Con el H_2O ocurre lo mismo que con el CO_2 , también es un producto final, entonces lo obtendremos siempre en mayor o menor medida. Los datos obtenidos por Cosilab son los siguientes:

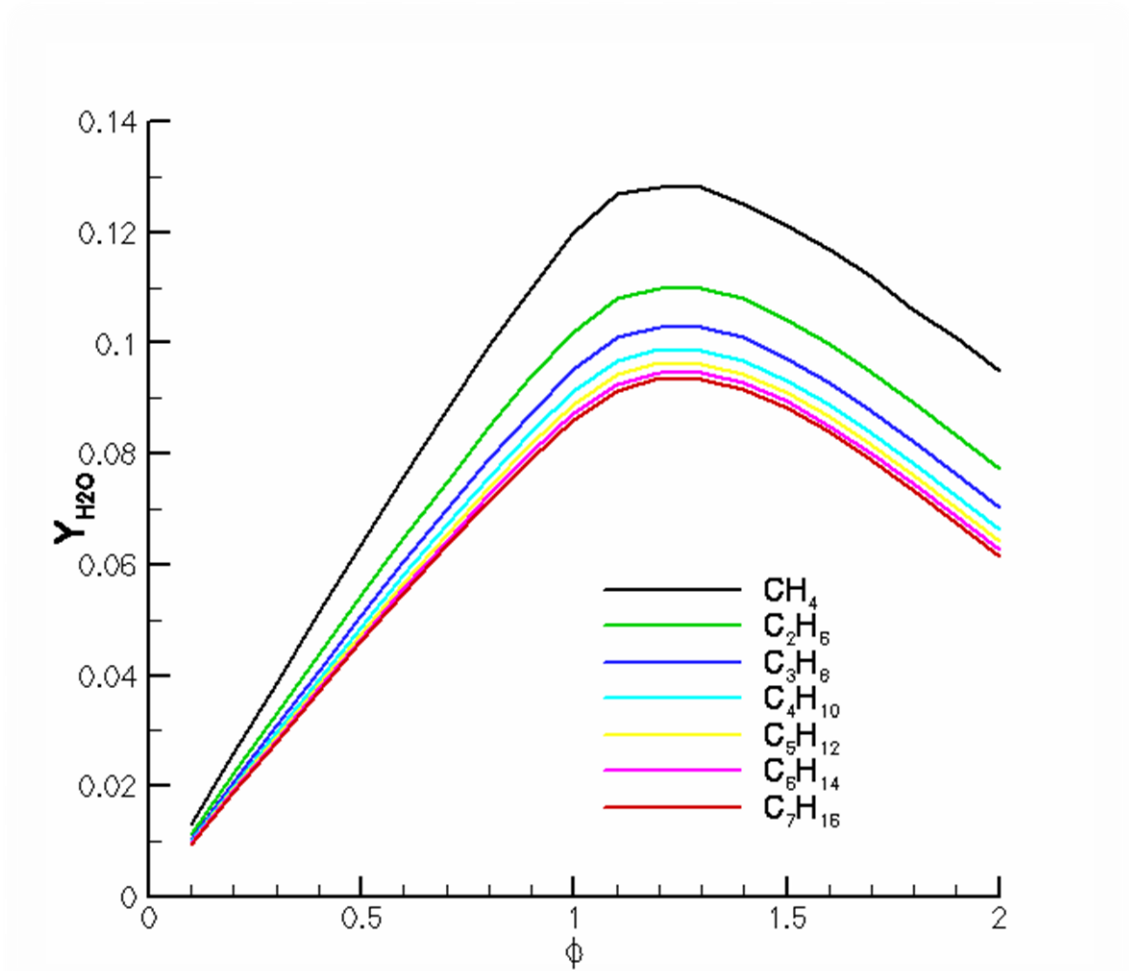


Figura 5.3.1

Podemos observar que a medida que aumenta el número de carbonos en la estructura moléculas del hidrocarburo, obtenemos menor cantidad de fracción másica de H_2O . Esto se produce porque al aumentar el número de carbonos, el número de hidrógenos ligados a cada carbono se reduce, y por lo tanto habrá menos posibilidades de producir H_2O ya que disponemos de menos hidrógenos. Sin embargo, en los últimos hidrocarburos, la fracción másica de los combustible es prácticamente la misma, es decir, se estabiliza con combustibles como el butano, pentano hexano y heptano. Además, observamos que la máxima fracción másica se produce con dosado rico.

5.4 .Fracción másica de CO

El CO no es producto esperado en la reacción química global, por lo que podemos decir que se trata de un intermediario de reacción. Como hemos visto en las curvas teóricas, a medida que aumentamos el dosado relativo, la fracción másica de CO aumenta. Podemos encontrar la razón en el hidrocarburo, ya que con dosados mayores que la unidad, la combustión es incompleta, produciéndose CO y, al haber poco oxígeno, no es suficiente para la conversión de CO a CO_2 . Los resultados calculados se muestran a continuación:

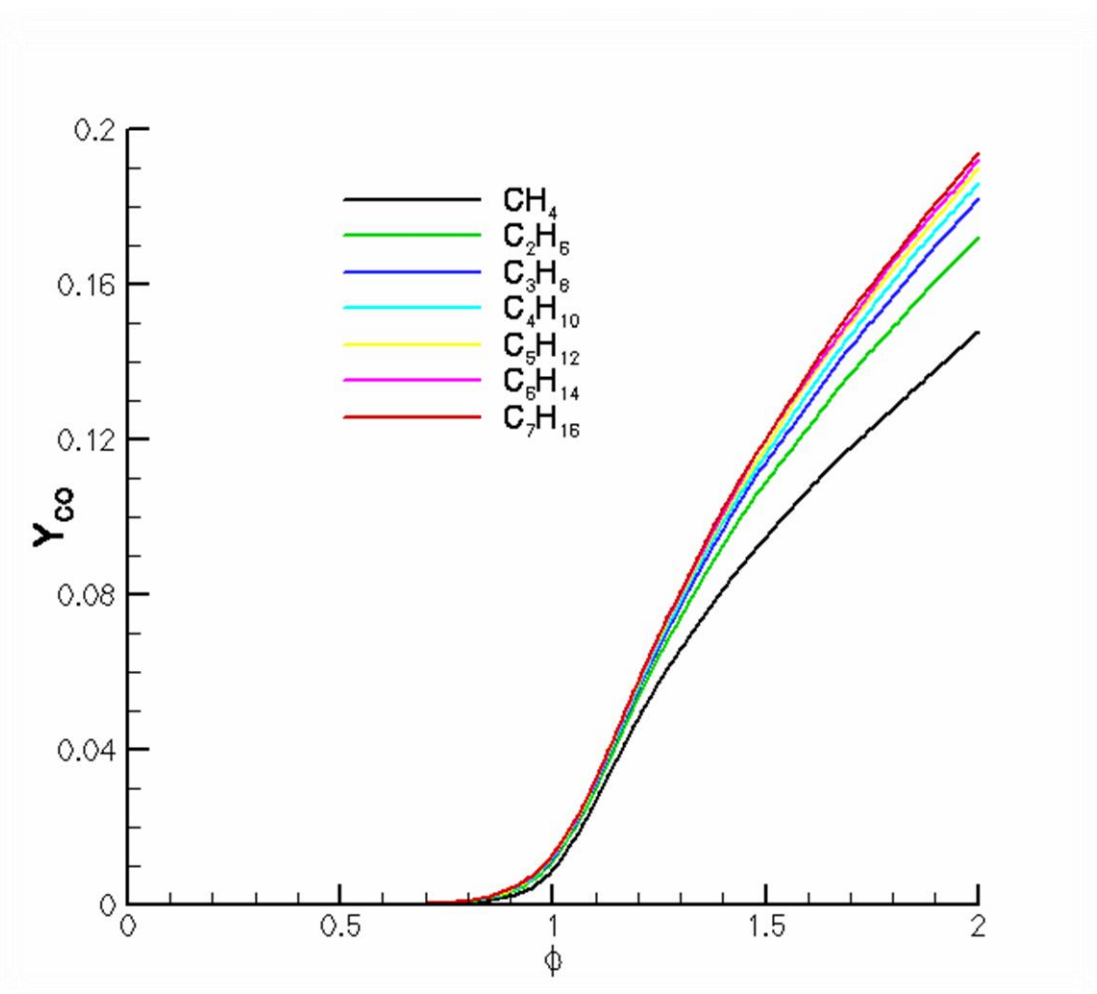


Figura 5.4.1

Podemos observar que a partir del dosado estequiométrico, la fracción másica de CO aumenta considerablemente por la razón ya explicada anteriormente. Además, el combustible con menos producción de CO es el metano, ya que es el compuesto con menos número de carbonos, por lo que podemos deducir que con combustibles con mayor número de carbonos, obtendremos mayor cantidad de fracción másica de CO como se comprueba observando los resultados.

Sin embargo, cuando estudiamos alcanos con alto número de carbonos hexano, vemos que si usamos combustible con más de 4 carbonos, las tendencias de

crecimiento son prácticamente iguales a la del hexano, por lo ya comentado en la gráfica 5.1, entonces podemos decir que, a partir del butano, este crecimiento de las fracciones másicas respecto a diferentes hidrocarburos se estabiliza.

5.5. Fracción másica de H_2

Nos encontramos con un producto parecido al CO , no aparece en la reacción química global de la combustión, por lo que también estamos ante un intermediario de reacción. Los resultados calculados con Cosilab se muestran a continuación:

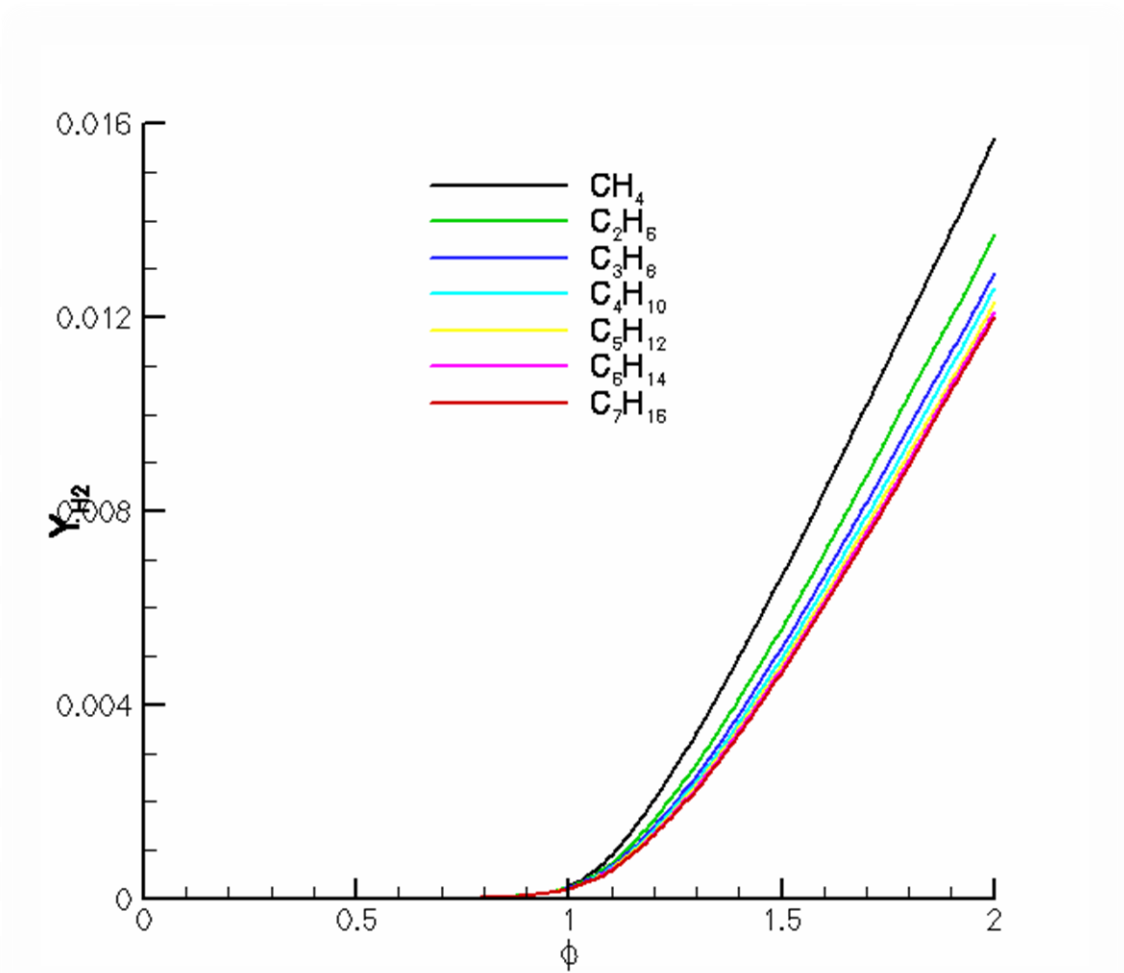


Figura 5.5.1

Como podemos ver, posee el mismo comportamiento que el CO y además, deja de ser despreciable a partir del dosado estequiométrico. Esto se produce porque a partir del dosado estequiométrico tenemos más combustible que el necesario, y por lo tanto no arderá todo el combustible existente. Al haber más combustible sobrante, reaccionará con el oxígeno para dar H_2 como en el caso del CO .

Podemos ver que el combustible con mayor crecimiento es el metano, ya que es el combustible con mayor número de hidrógenos por número de carbonos. Si subimos el número de carbonos esta relación disminuirá, y como consecuencia también lo hará H_2 . Sin embargo, este hecho ocurre hasta el butano, ya que el pentano, hexano y heptano poseen el mismo comportamiento, por lo que podemos decir, que a partir del butano, el decrecimiento ya mencionado deja de aparecer, por lo comentado en la gráfica 5.1.

6. Capítulo 4: Propagación de llamas premezcladas

En este capítulo estudiaremos numéricamente el comportamiento propio de las llamas de premezcla durante la combustión. Para ello, primero estudiaremos sus temperaturas y las concentraciones de CO_2 , H_2O , CO y H_2 , que se producen aguas abajo del frente de llama.

Hemos utilizado para ello un dominio relativamente grande que se extiende desde $x=-8\text{mm}$ aguas arriba del frente de llama y 16 mm aguas abajo.

Además, también calcularemos las velocidades de propagación de llama en función del dosado relativo, para distintos combustibles, y los compararemos con los resultados experimentales obtenidos de la literatura científica de diversos autores

Los mecanismos de reacción utilizados en este capítulo son los de San Diego [12], Grimech [13] y los de la Universidad Galway en Irlanda [14]. Cabe mencionar que todos los resultados obtenidos en este capítulo se han calculados para temperatura de 300K y una presión de 1 bar .

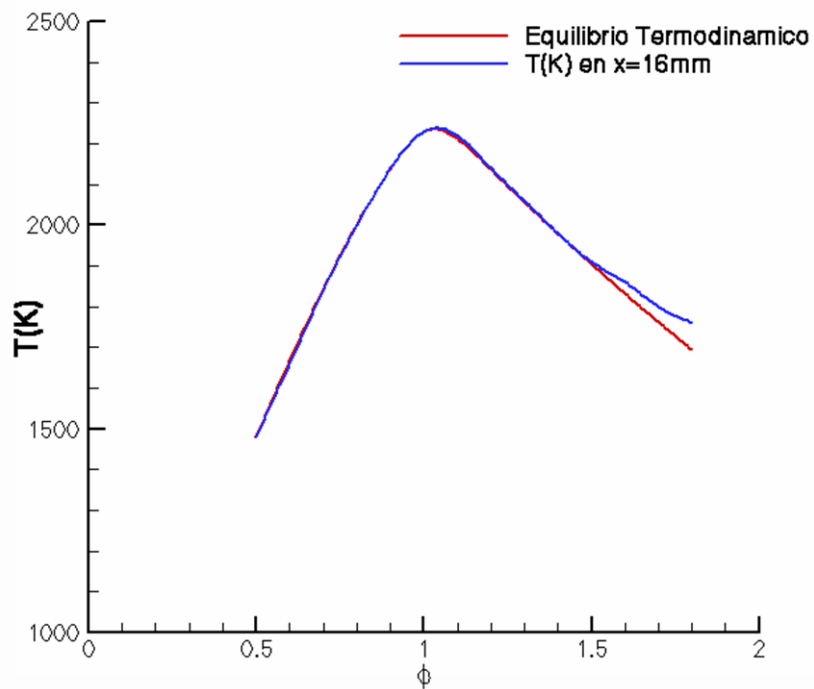
6.1. Comparaciones aguas abajo con el equilibrio termodinámico

Con objeto de producir una primera validación de los resultados aguas abajo del sistema de referencia, compararemos los resultados obtenidos en el capítulo anterior, cuyos combustibles son metano, etano y propano, en el equilibrio termodinámico, con los que se producen aguas abajo en el caso de utilizar llamas premezcladas, con el mecanismo de reacción de la Universidad de San Diego.

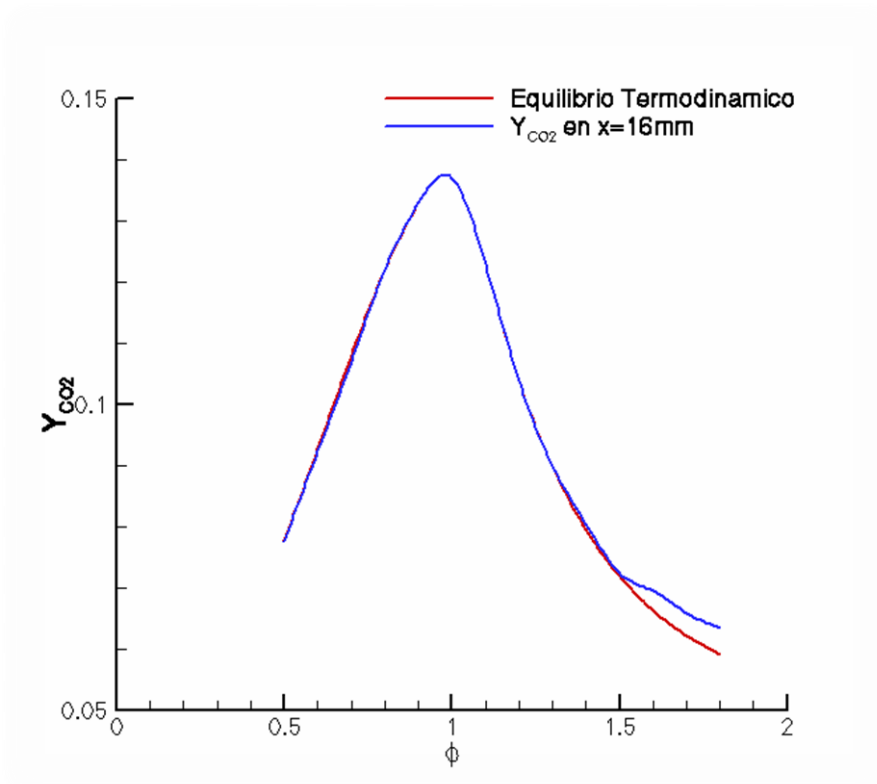
6.1.1 Metano

A continuación se muestran todas las gráficas correspondientes al metano:

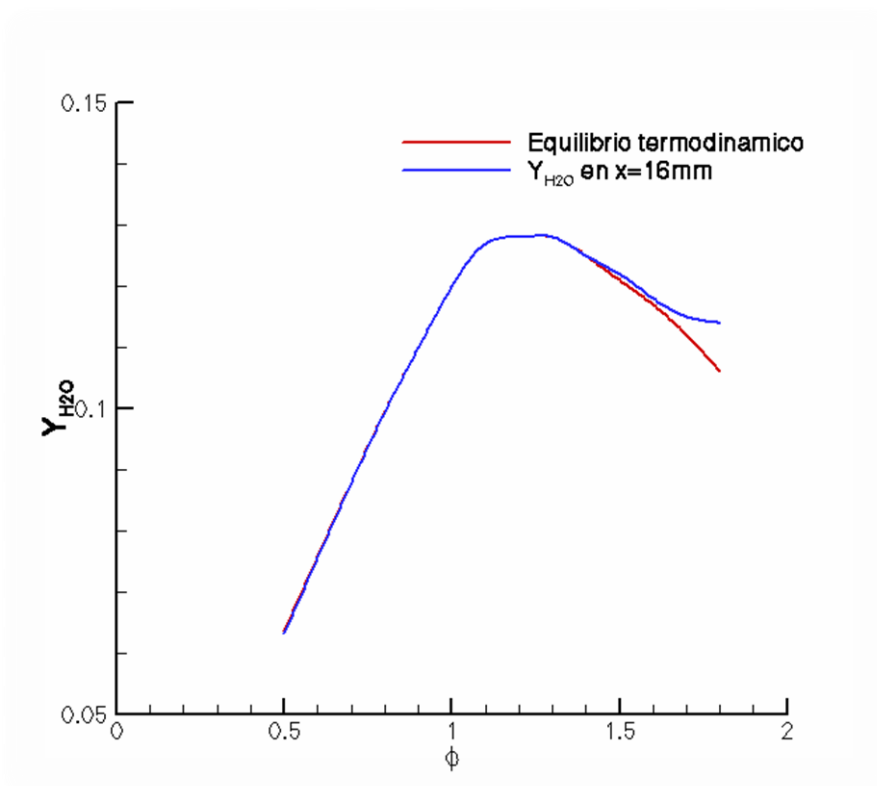
6.1.1.1 Gráfica de la temperatura adiabática de llama



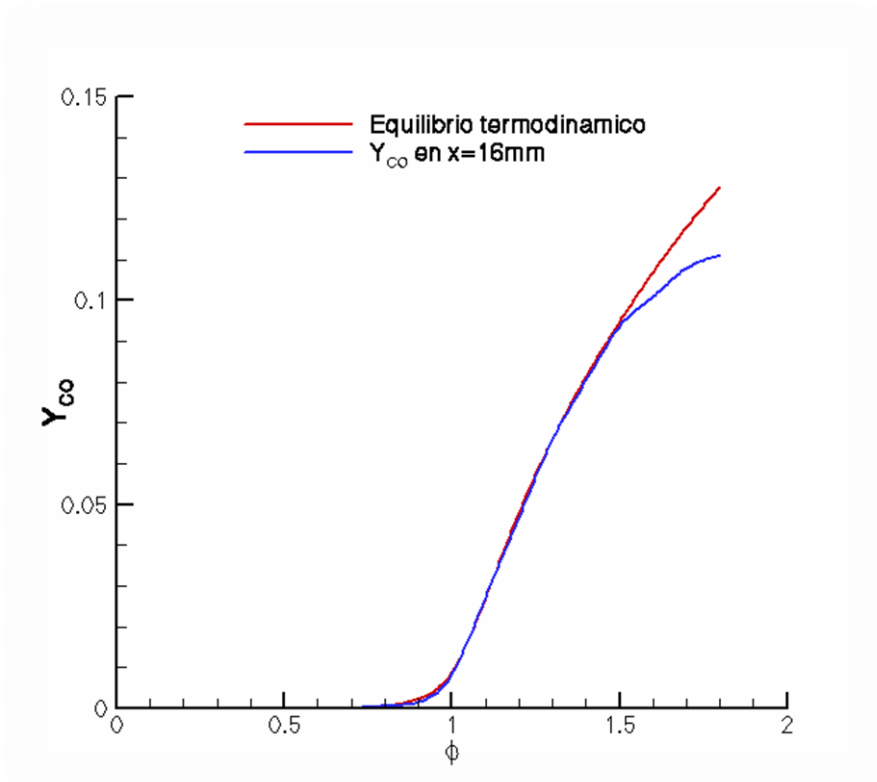
6.1.1.2 Gráfica de la fracción másica de CO₂



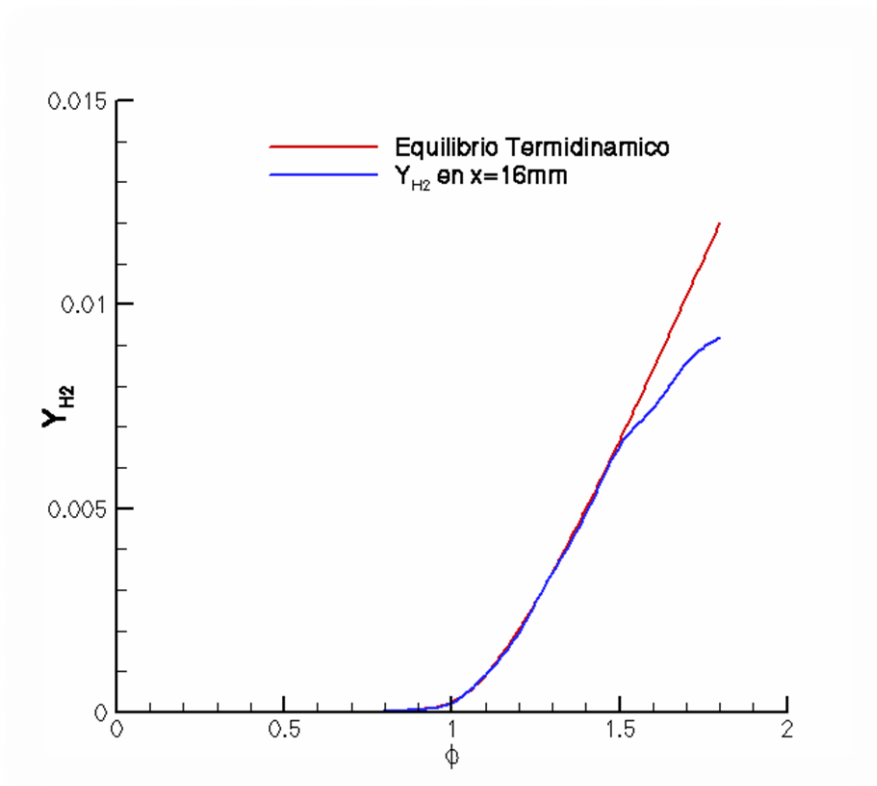
6.1.1.3 Gráfica de la fracción másica de H₂O



6.1.1.4 Gráfica de la fracción másica de CO



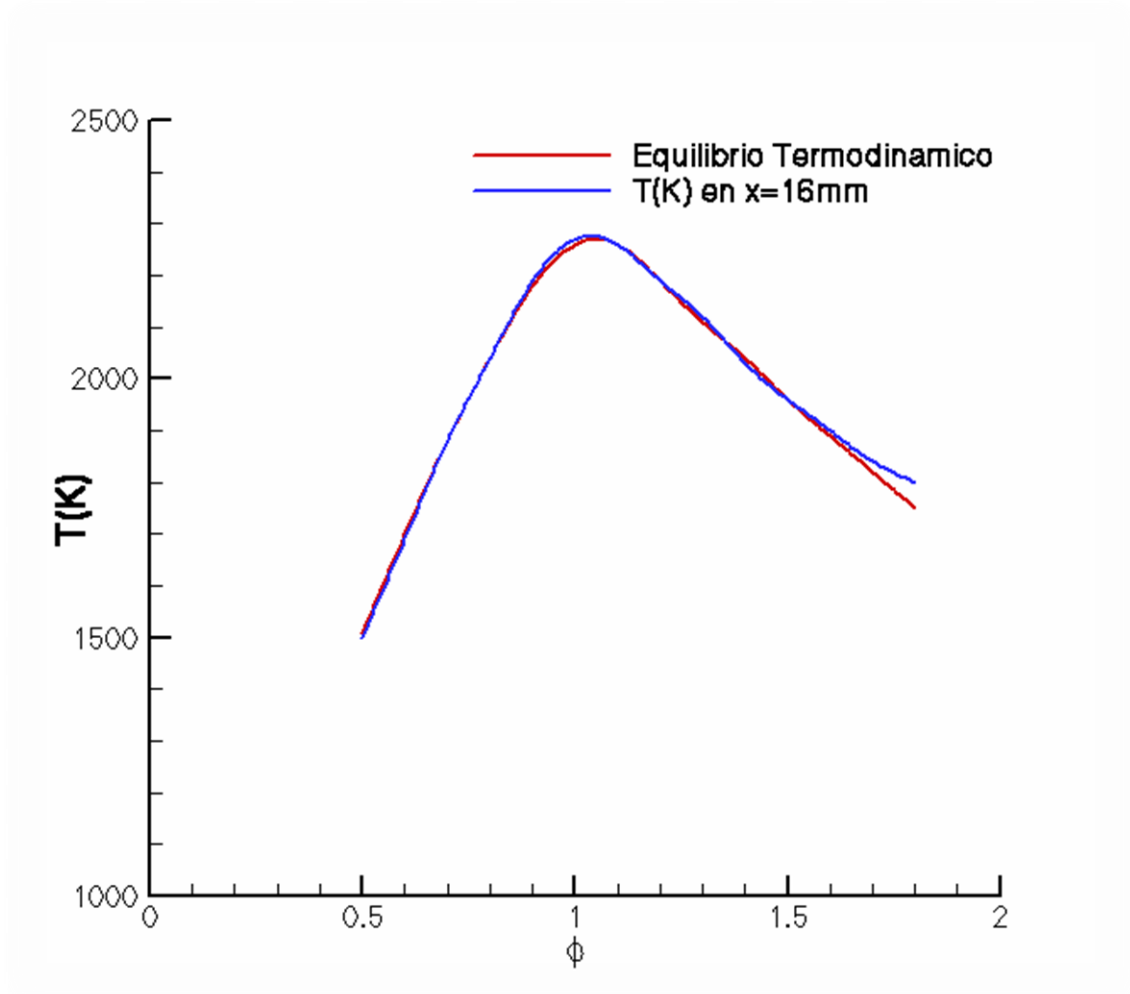
6.1.1.5 Gráfica de la fracción másica de H₂



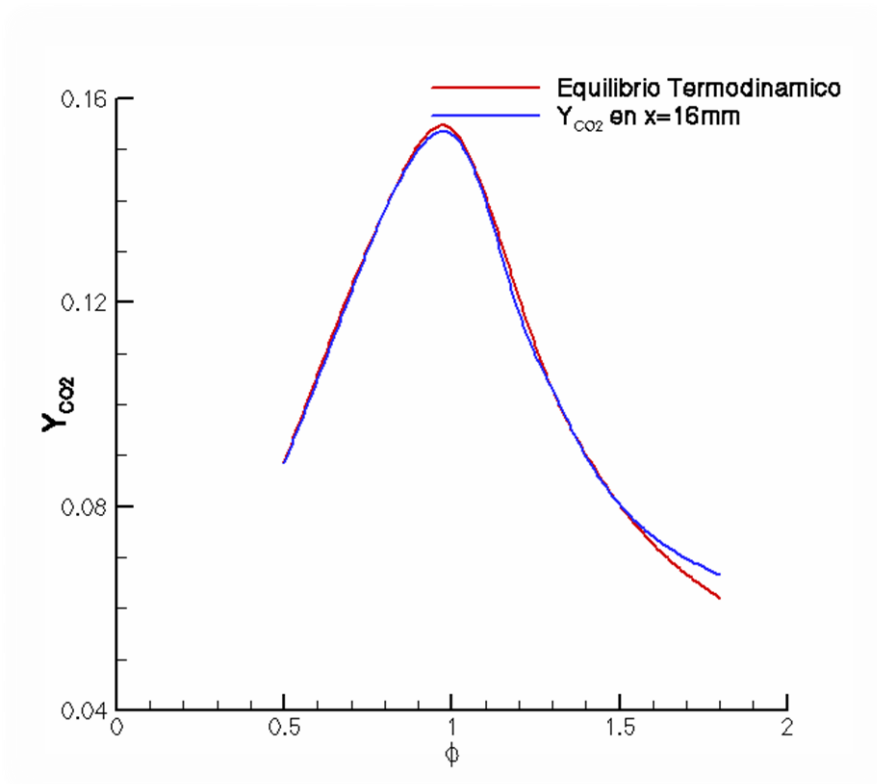
6.1.2 Etano

Los resultados experimentales del etano se muestran a continuación:

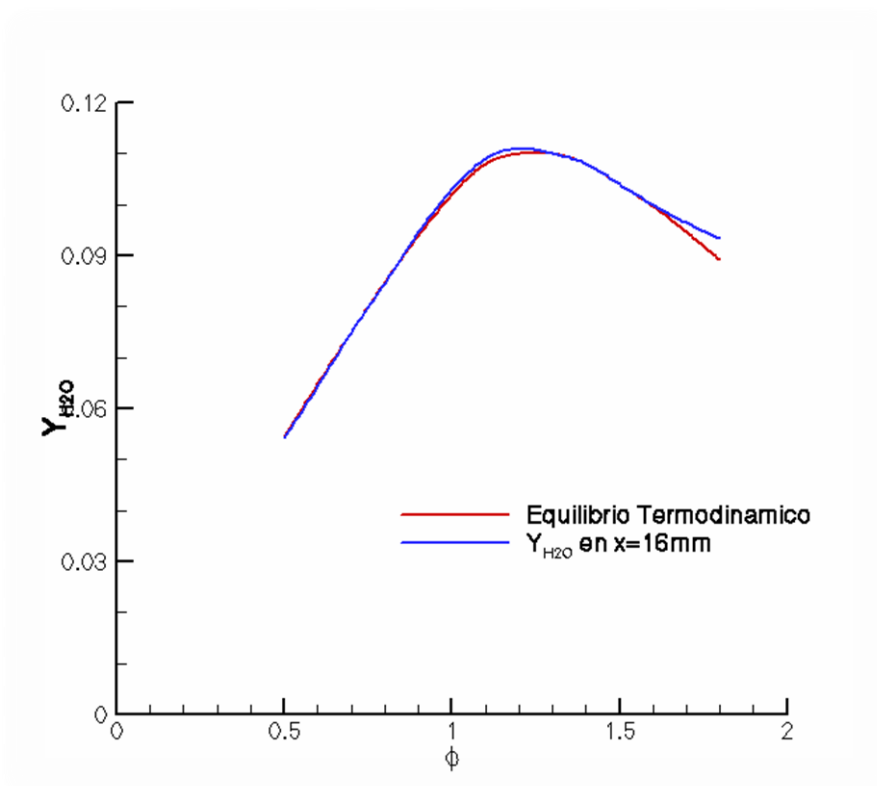
6.1.2.1. Gráfica de la temperatura adiabática de llama



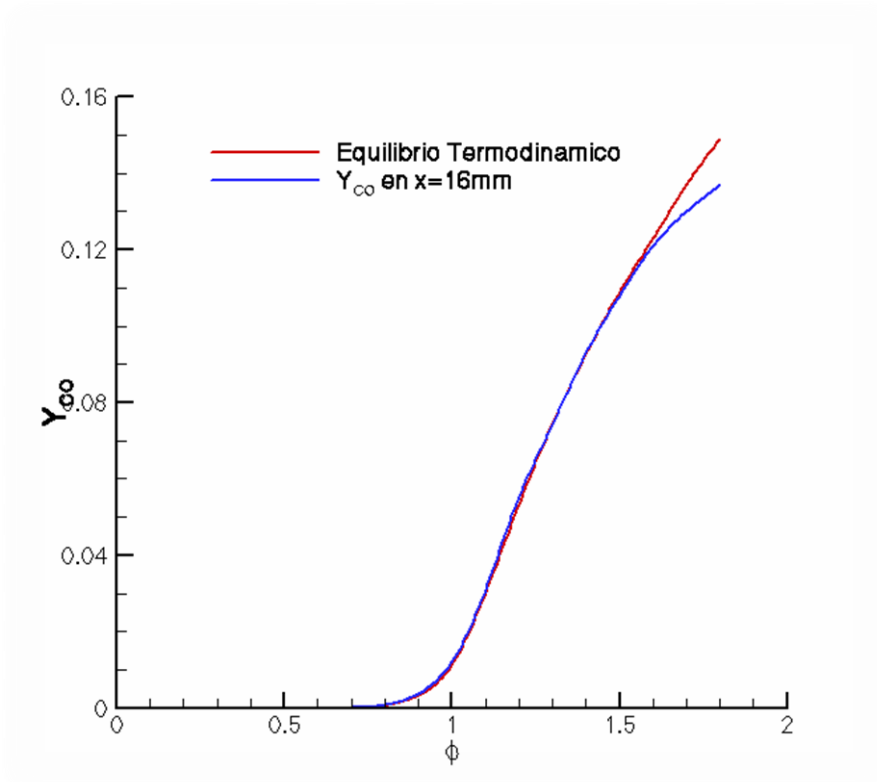
6.1.2.2. Gráfica de la fracción másica de CO₂



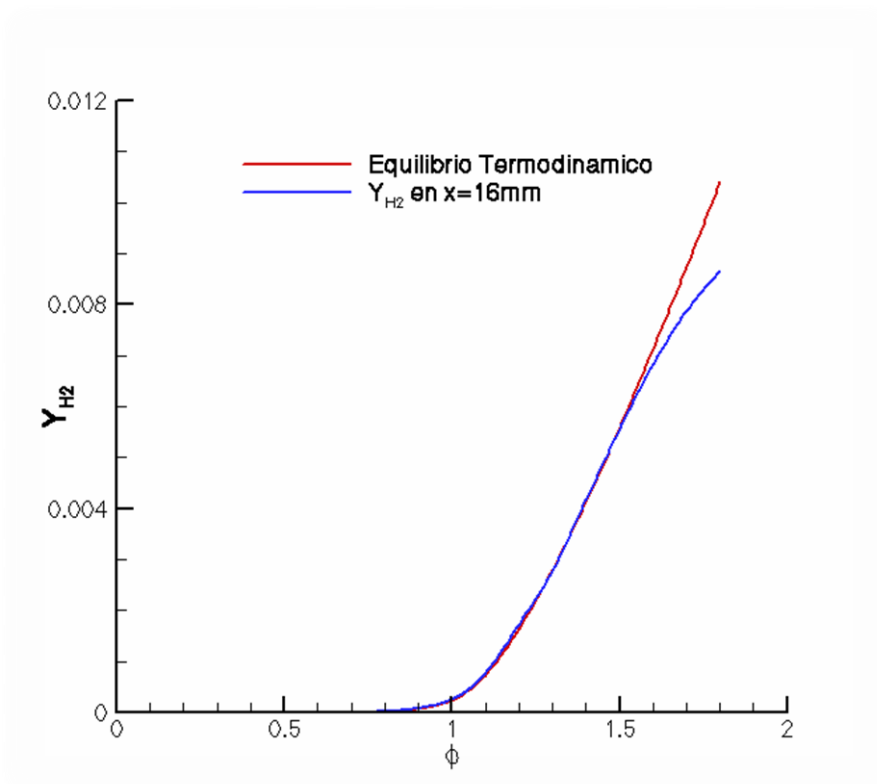
6.1.2.3. Gráfica de la fracción másica de H₂O



6.1.2.4. Gráfica de la fracción másica de CO



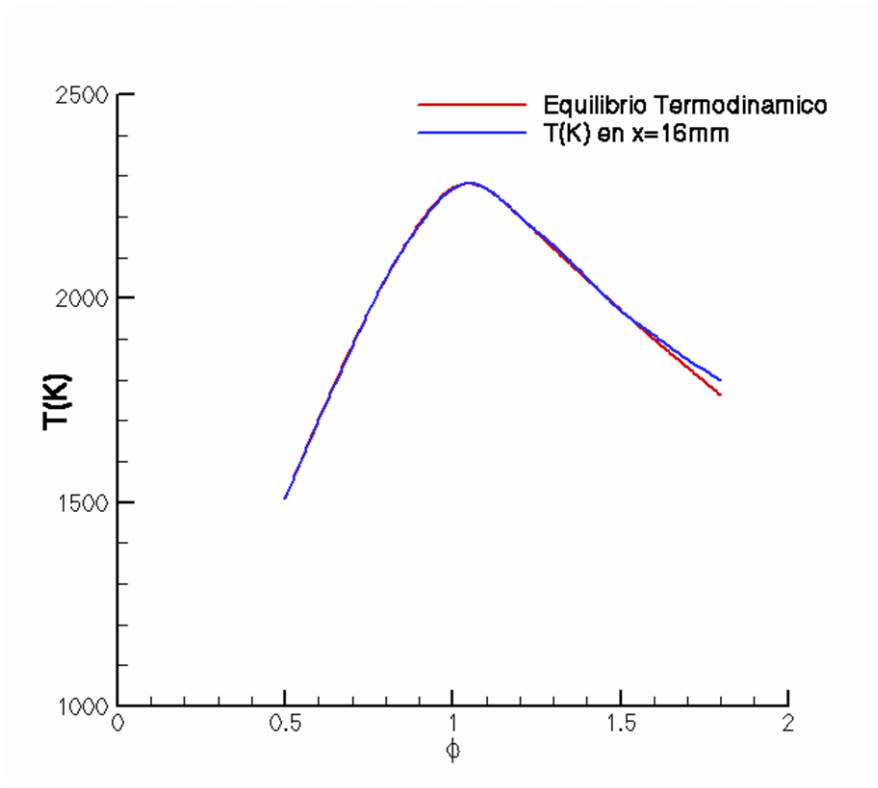
6.1.2.5. Gráfica de la fracción másica de H₂



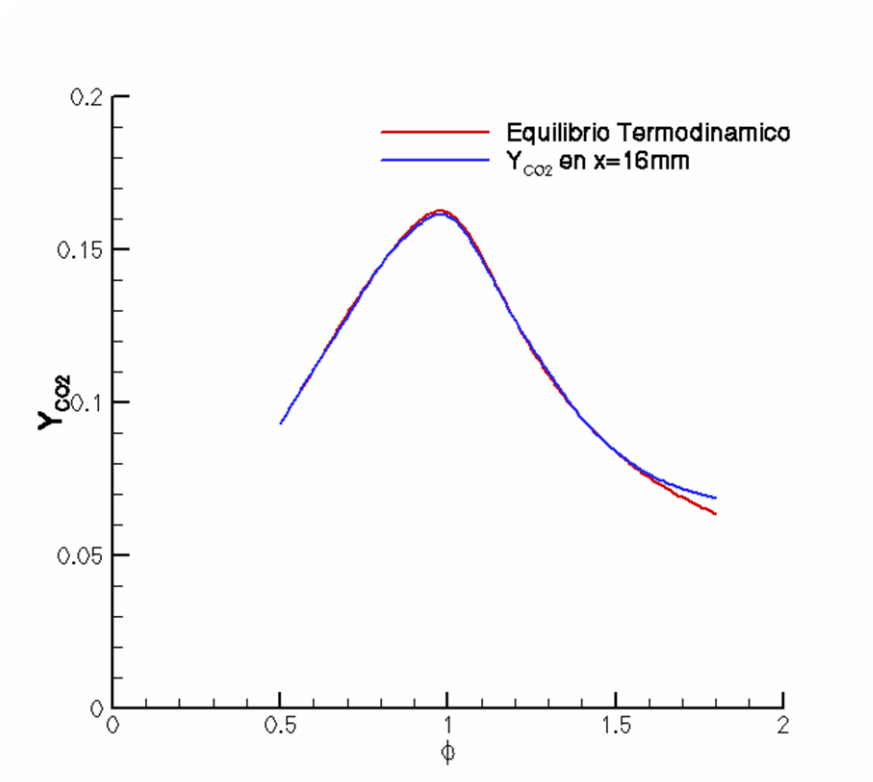
6.1.3 Propano

A continuación se muestran todas las gráficas relacionadas con el propano:

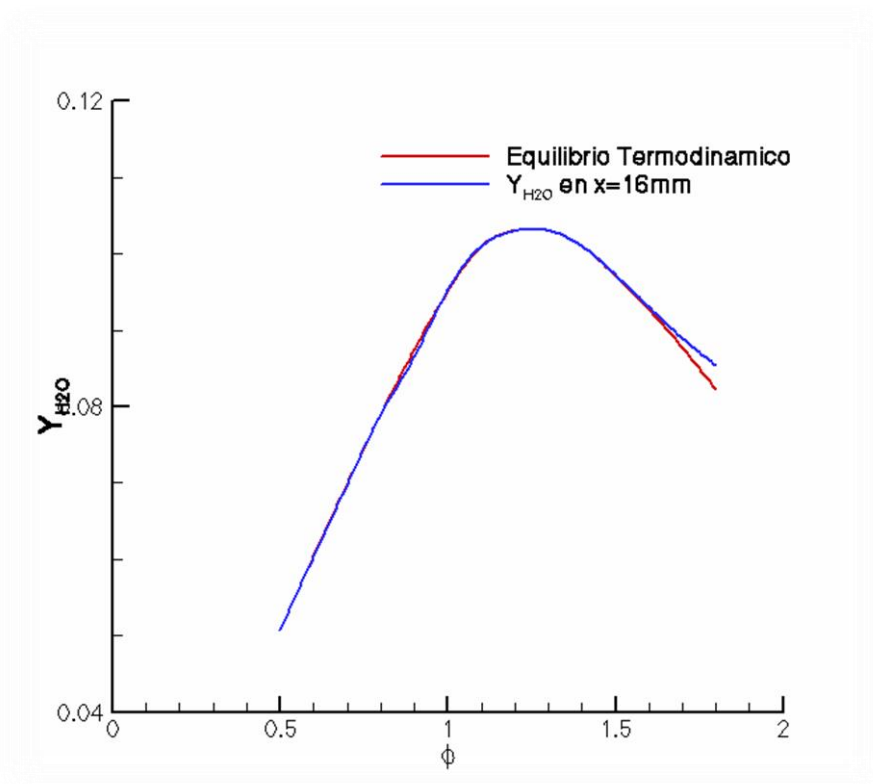
6.1.3.1. Gráfica de la temperatura adiabática de llama



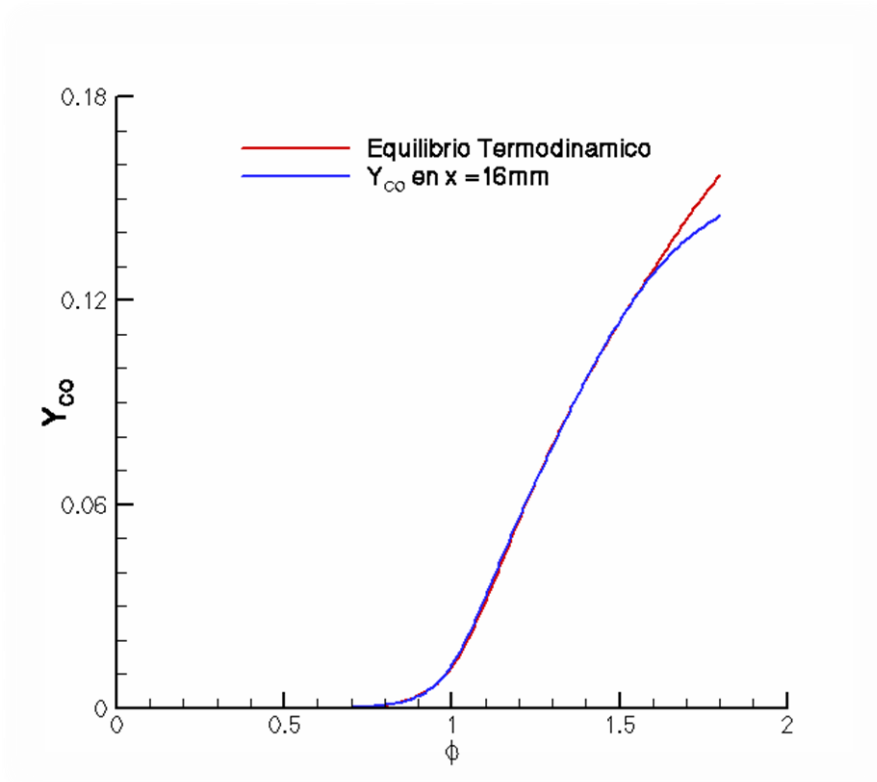
6.1.3.2. Gráfica de la fracción másica de CO₂



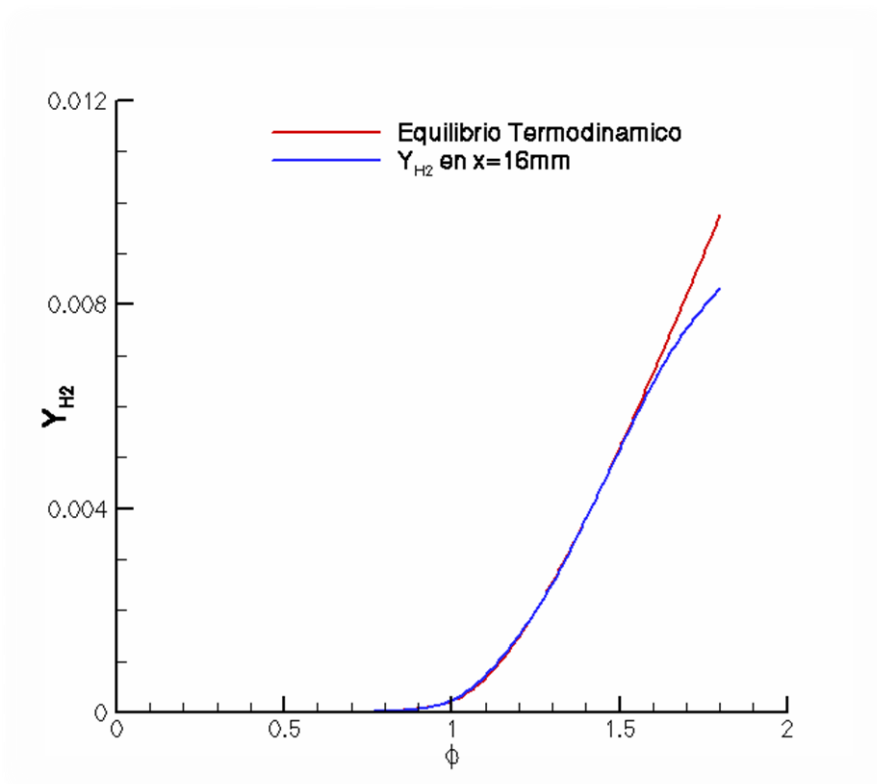
6.1.3.3. Gráfica de la fracción másica de H₂O



6.1.3.4. Gráfica de la Fracción másica de CO



6.1.3.5. Gráfica de la Fracción másica de H₂



6.1.4. Conclusiones

A la vista de los resultados mostrados para temperatura y fracciones másicas de CO_2 , H_2O , CO y H_2 del metano, etano y propano, podemos observar que los datos son parecidos, tanto los hallados en el equilibrio como los hallados aguas abajo para llamas premezcladas.

Sin embargo, para dosados elevados, se observan diferencias entre el equilibrio termodinámico y los resultados aguas abajo para llamas premezcladas. La explicación a esta discrepancia se debe a la cantidad de combustible que se usa. Al utilizar una cantidad elevada de combustible, la cinética es mucho más compleja y por lo tanto pueden producirse muchas más variaciones de las que se puede esperar. En este caso, el mecanismo de San Diego no cuenta con suficientes reacciones para reproducir la simulación adecuadamente para llamas muy ricas, aguas abajo del frente de llama. Además, puede suceder que las reacciones y elementos que hay incluidos en la base de datos del programa Cosilab para realizar estos cálculos, no sean los mismos que los existentes en el mecanismo de San Diego, provocando estas diferencias de valores en dosados ricos.

6.2. Velocidades de propagación de llama.

En este apartado, estudiaremos las diferentes velocidades de propagación de llama que se producen durante la combustión de un combustible en función del dosado relativo (ϕ).

Para ello mostraremos los diferentes datos de los que disponemos en gráficas y más tarde comentaremos las características de ellas. Entonces, mostraremos los resultados para cada combustible y además los diferenciaremos según la presión a la que se somete el combustible.

En cada gráfica habrá resultados obtenidos por el programa informático Cosilab con los dos diferentes mecanismos con los que trabajaremos que son los mecanismos de la Universidad de San Diego, Grimech y NUI Galway.

Además, mostraremos resultados experimentales presentes en la literatura científica de diferentes autores que realizaron los experimentos pertinentes, donde se obtuvieron los datos de los que disponemos. Debido a la disparidad de los autores y métodos de realización de los experimentos, obtendremos resultados diferentes, de los cuales también comentaremos más adelante.

6.2.1. Metano

A continuación se muestra los resultados obtenidos:

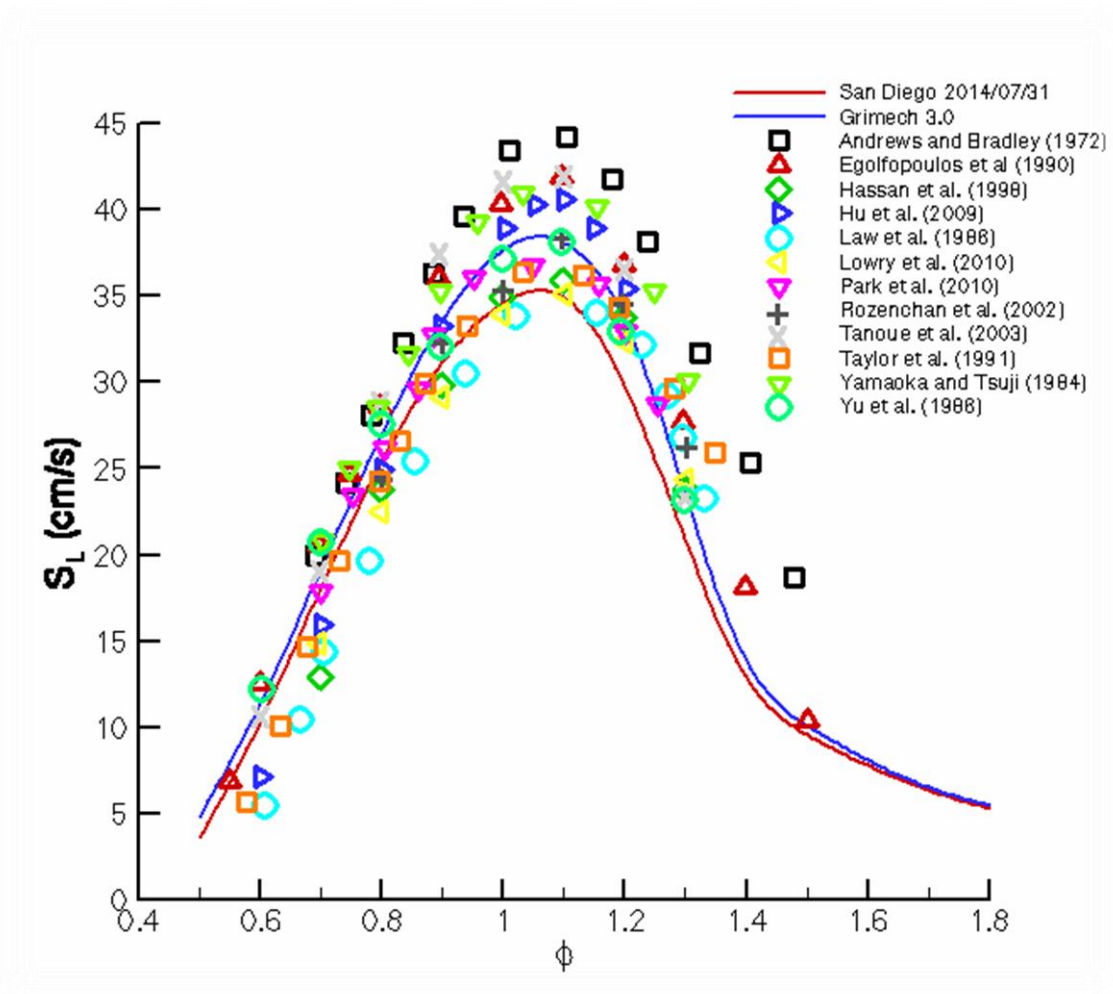


Figura 6.2.1.1

En la figura 6.2.1.1 se representan distintas velocidades de propagación de llama a una presión de 1 bar para una mezcla de metano con aire. Los diferentes resultados mostrados pertenecen a los autores Andrews and Bradley [15], Egolfopoulos et al. [16], Hassan et al. [17], Hu et al. [18], Law et al. [19], Lowry et al. [20], Park et al. [21], Rozenchan et al. [22], Tanoue et al. [23], Taylor et al. [24], Yamaoka and Tsuji [25] y por último Yu et al. [26], con dos simulaciones numéricas obtenidos por el programa Cosilab, uno calculado con el mecanismo de San Diego y el otro con el mecanismo Grimech.

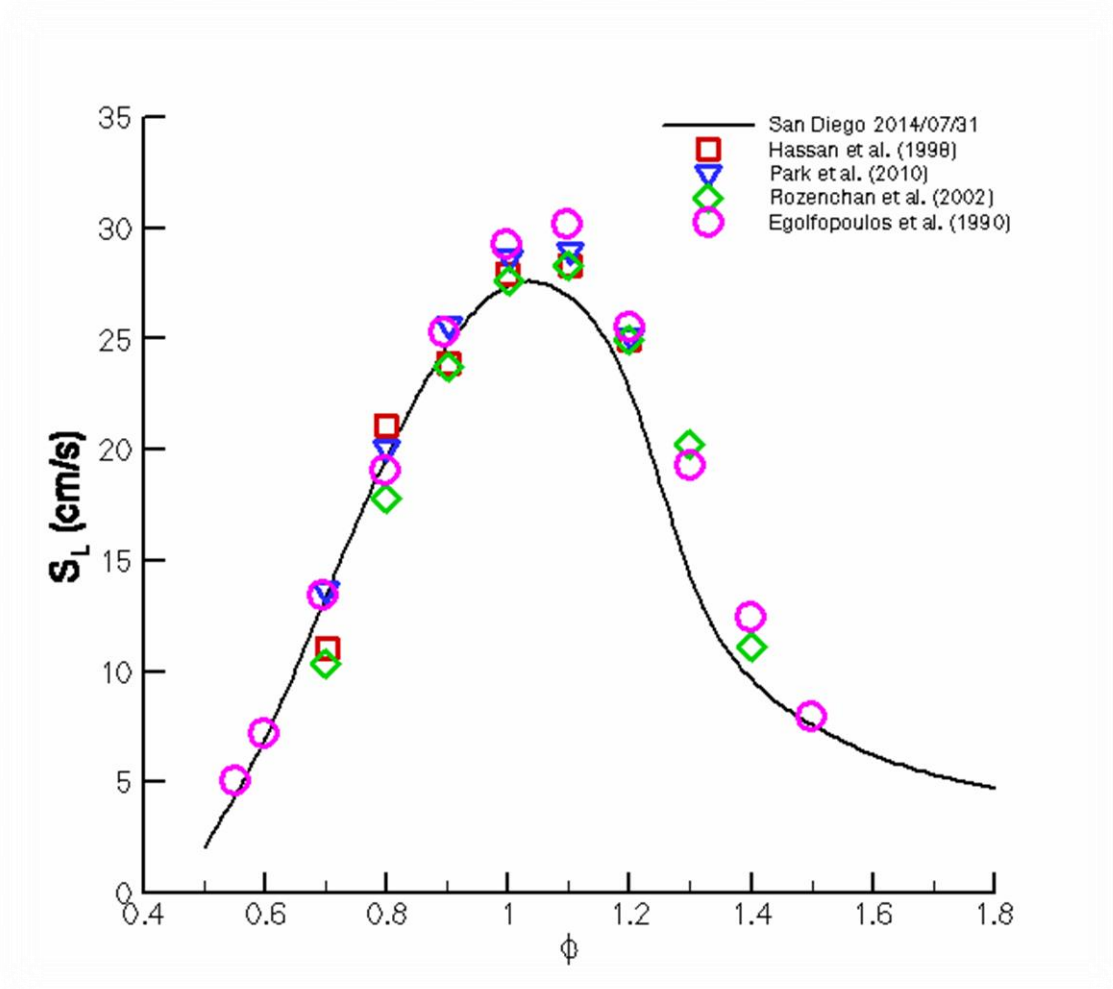


Figura 6.2.1.2

En la gráfica 6.2.1.2 mostramos diferentes velocidades de propagación de llama para el metano mezclado con aire a una presión de 2 bar. Asimismo, se han representado diferentes resultados obtenidos gracias a autores como Hassan et al. [27], Park et al. [28], Rozenchan et al. [29] y Egolfopoulos et al. [30], además de incorporar una curva obtenida con Cosilab a partir del mecanismo de San Diego.

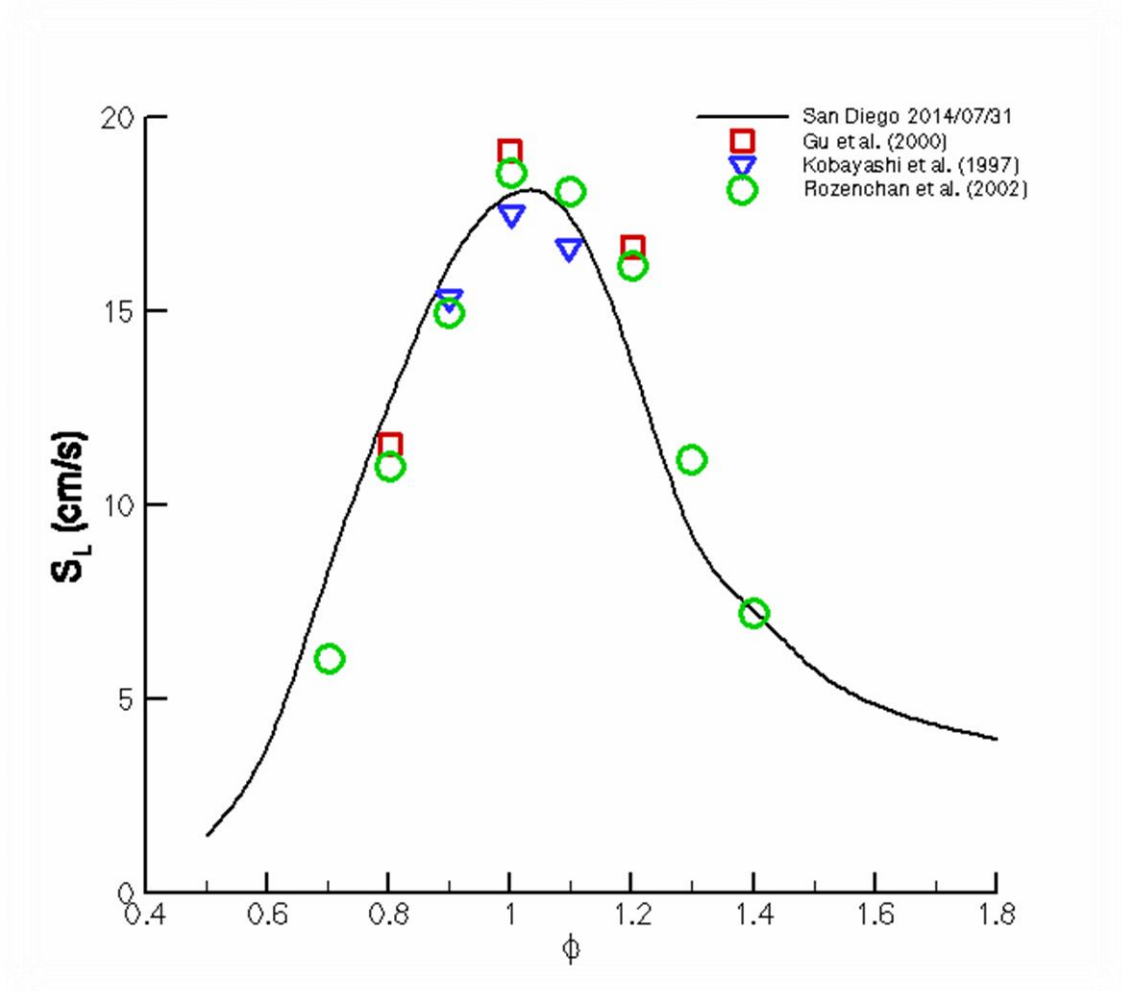


Figura 6.2.1.3

En la gráfica 6.2.1.3 se ha dibujado distintas velocidades de propagación de llama sometidas a una presión de 5 bar para una mezcla de metano con aire. Cabe mencionar que hay resultados de Gu et al [31], Kobayashi et al [32] y Rozenchan et al [33] además de resultados que hemos conseguido con Cosilab a partir del mecanismo de San Diego.

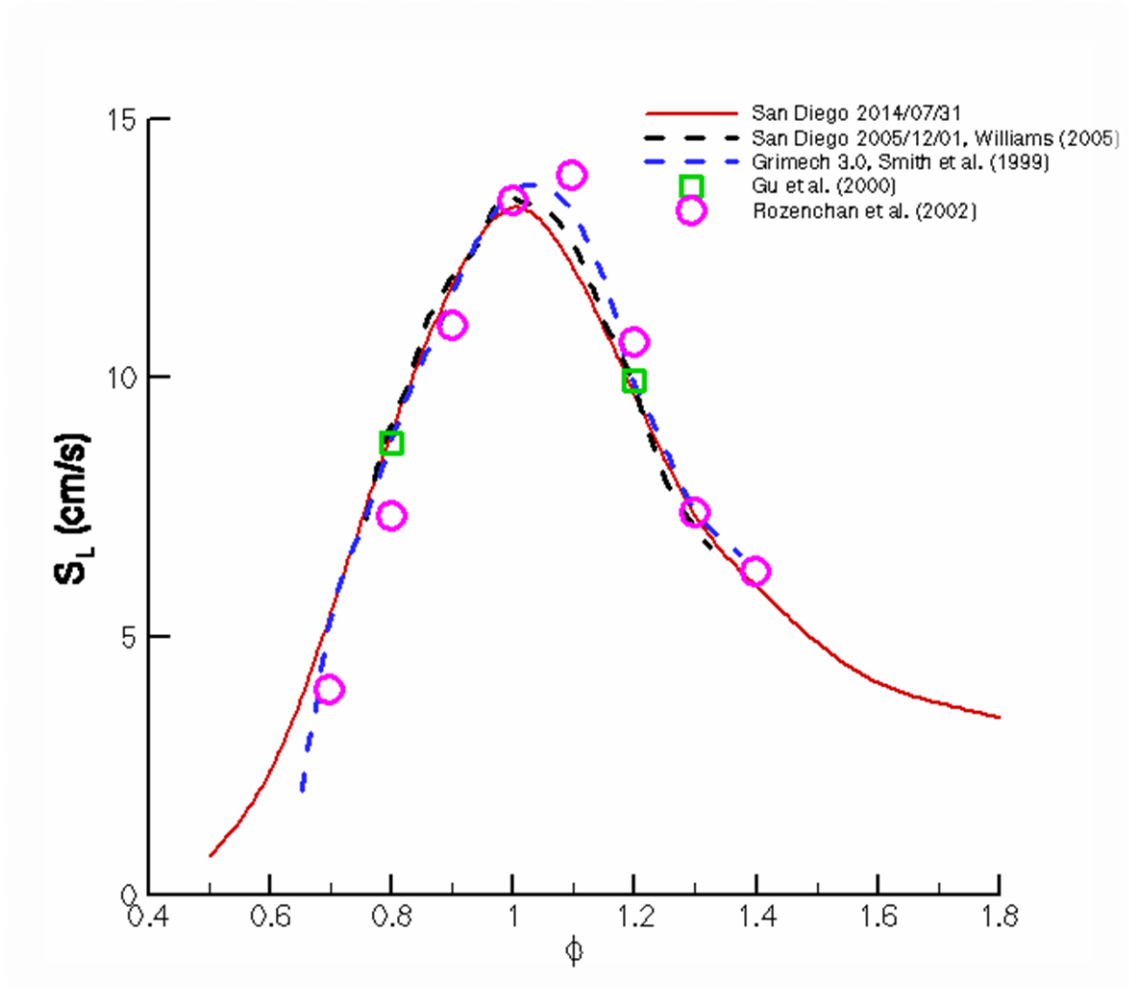


Figura 6.2.1.4

En la Figura 6.2.1.4 se ha representado varias velocidades de propagación de llama a una presión de 10 bar cuyos combustible y comburente son metano y aire. Hemos añadido resultados de autores como Gu et al [34], Rozenchan et al [35] y simulaciones numéricas de Williams et al. [36] y Smith et al. [37], con resultados calculados por Cosilab a partir del mecanismo de San Diego.

6.2.2. Etano

Los resultados obtenidos para llamas premezcladas del etano son los siguientes:

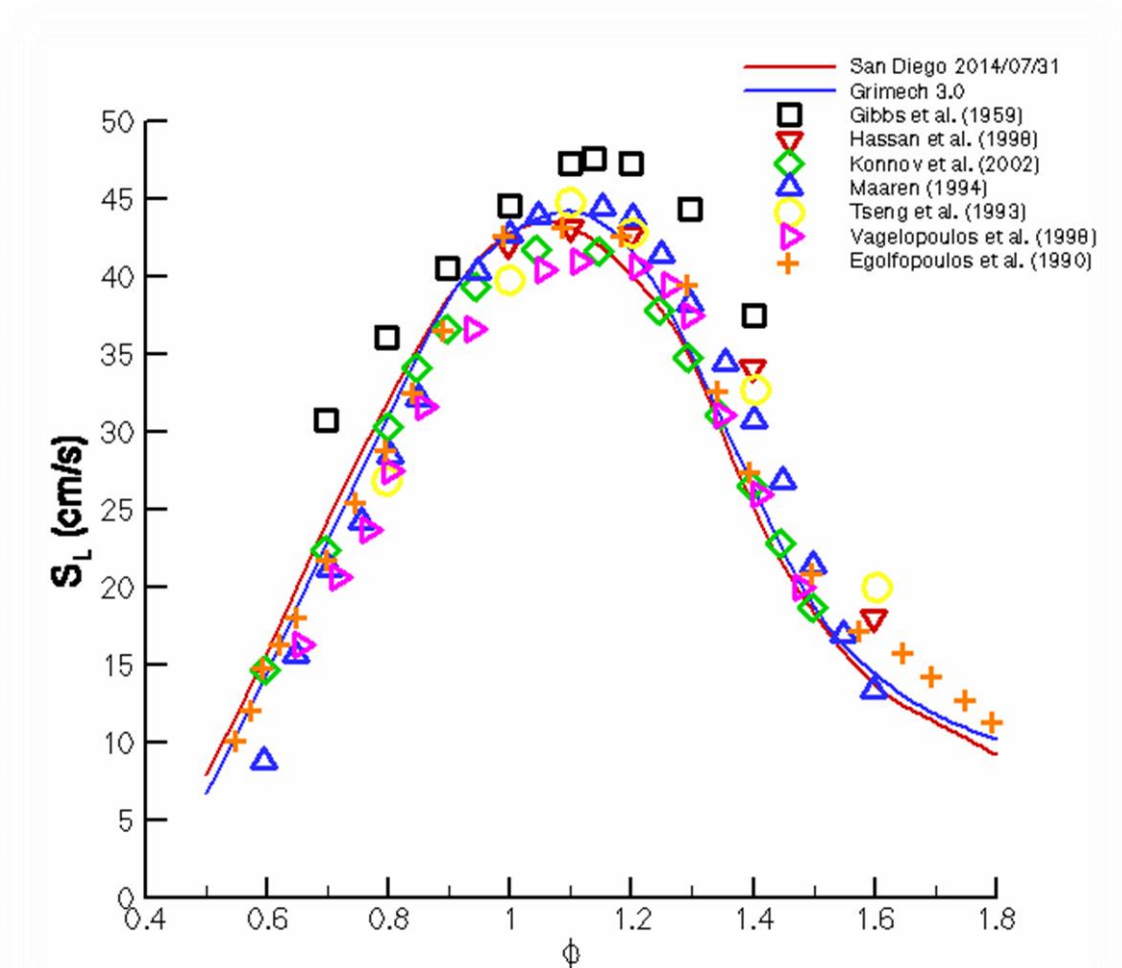


Figura 6.2.2.1

En la figura 6.2.2.1 se muestra varias velocidades de propagación de llama para una mezcla de etano con aire a 1 bar de presión. Los datos que se han utilizado para la realización de esta gráfica son de Gibbs et al. [38], Hassan et al [39], Konnov et al. [40], Maaren [41], Tseng et al [42], Vagelopoulos et al. [43] y Egolfopoulos et al, [44], con dos simulaciones numéricas obtenidas con Cosilab a partir de los mecanismo de San Diego y Grimech.

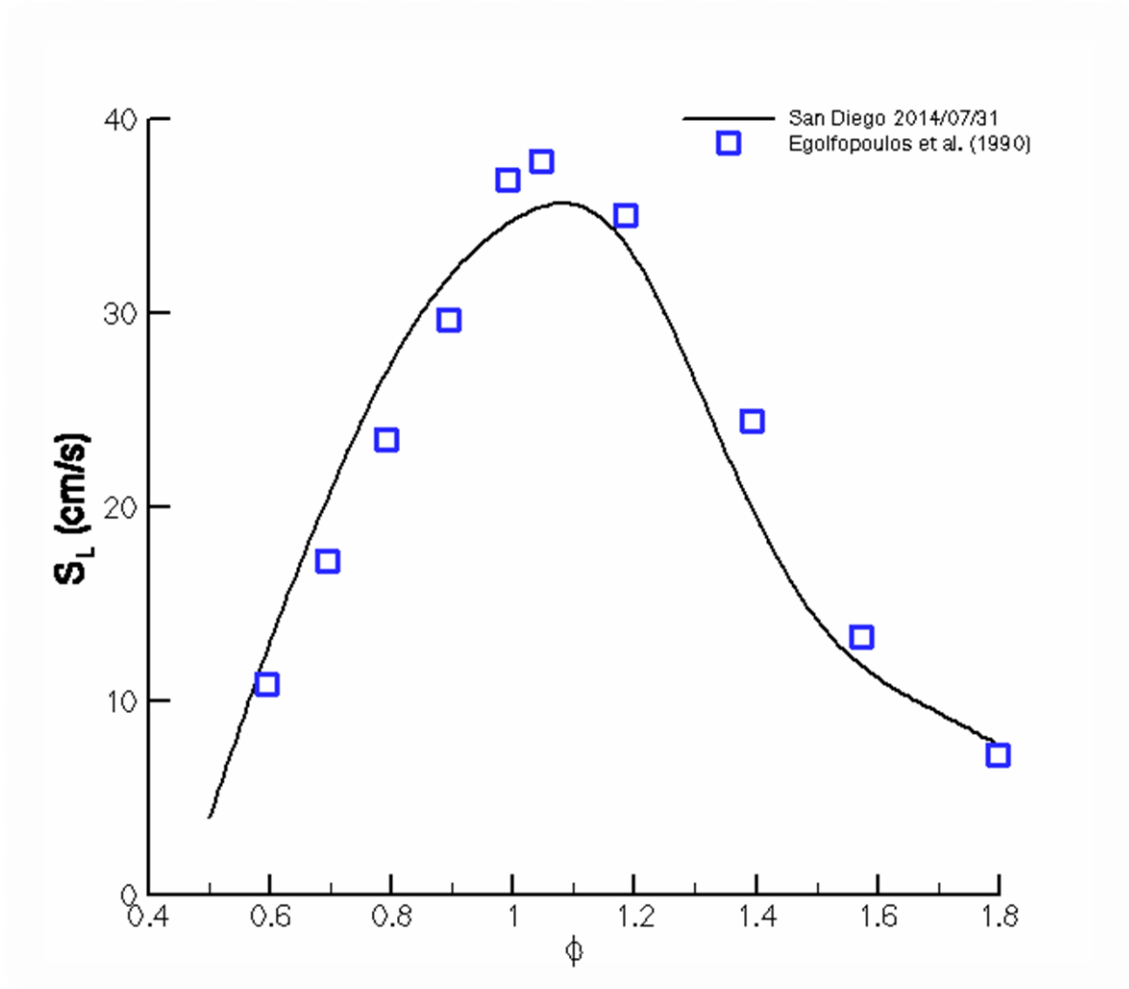


Figura 6.2.2.2

Podemos observar en la figura 6.2.2.2 varias curvas que representan la velocidades de propagación de llama en función del dosado relativo para una presión de 2 bar, cuyo combustible es etano mezclado con aire. En estas curvas disponemos de datos del autor Egolfopoulos et al. [45] con la simulación hecha con Cosilab a partir del mecanismo de San Diego.

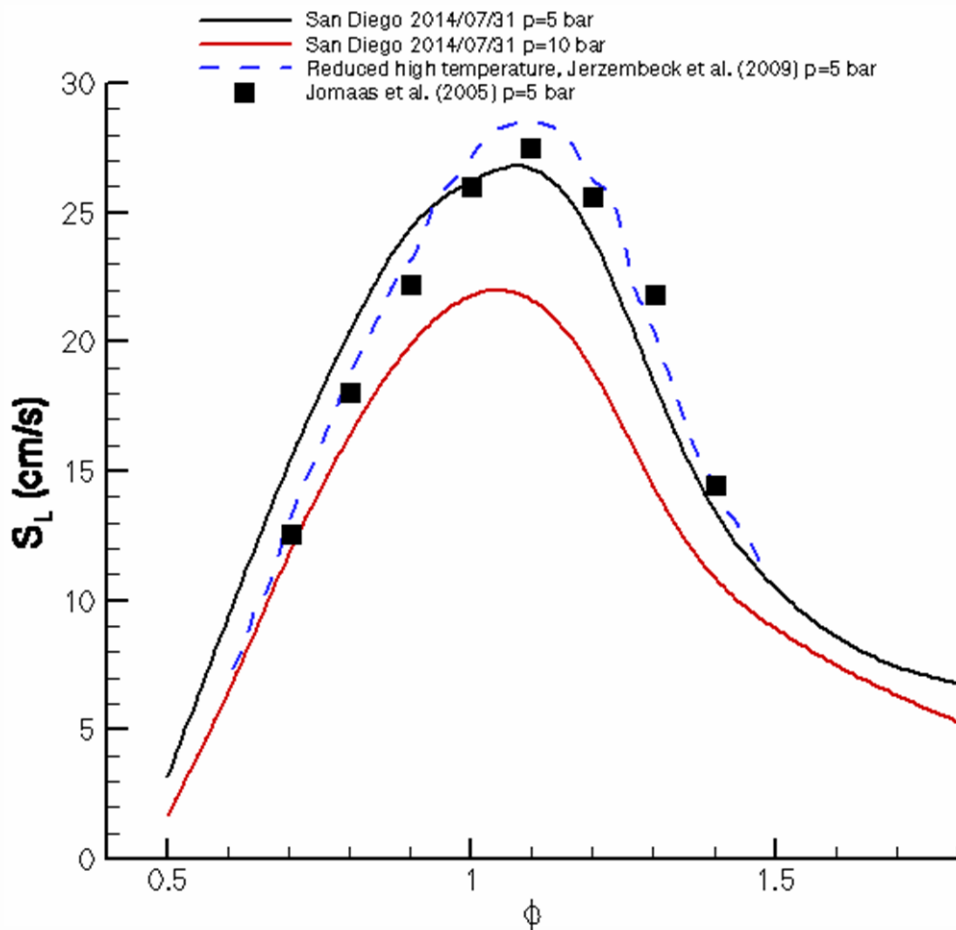


Figura 6.2.2.3

En la figura 6.2.2.3 se ha representado varios datos referentes a la velocidad de propagación de llama en función del dosado relativo para etano mezclado con aire atmosférico con una presión de 5 y 10 bar. Para la realización de esta gráfica hemos utilizado datos experimentales del autor Jomaas et al [46] y las simulaciones numéricas de Jerzembeck et al [47], además de disponer de las curvas calculadas en este trabajo, utilizando Cosilab a través del mecanismo de San Diego.

6.2.3. Propano

Los resultados conseguidos en este proyecto del propano son los siguientes:

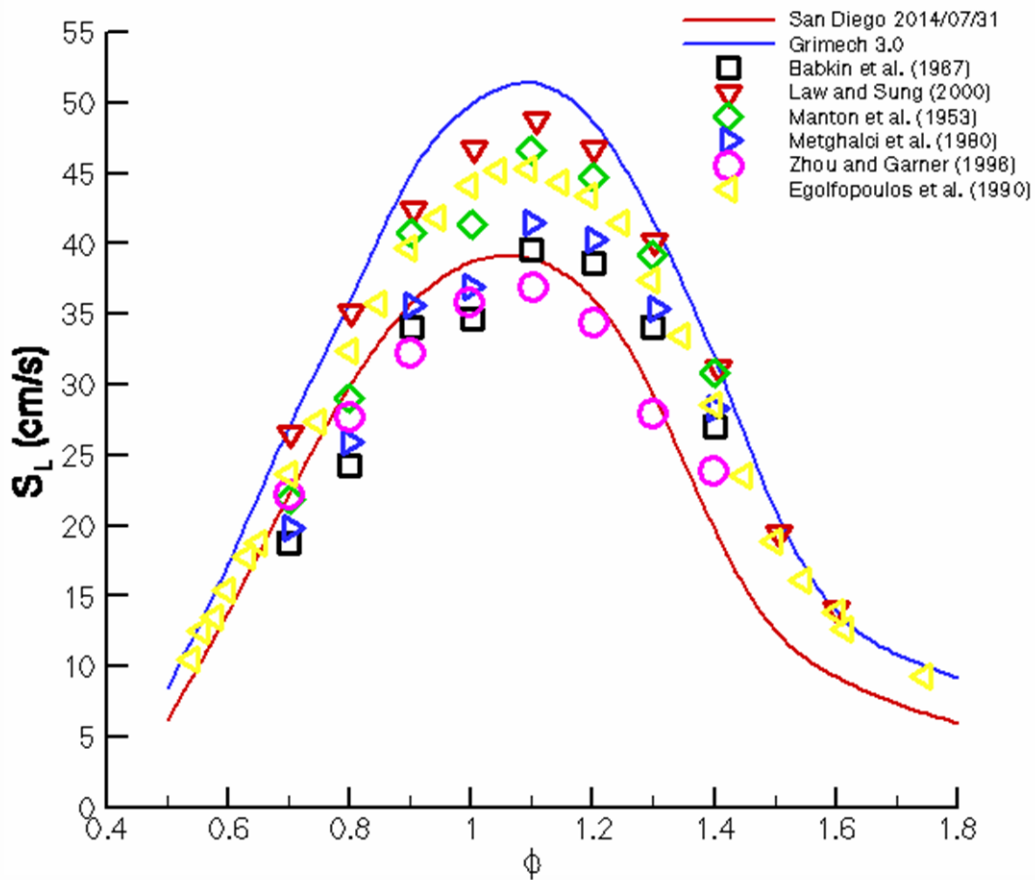


Figura 6.2.3.1

Los resultados mostrados son diferentes velocidades de propagación de llama para el propano mezclado con aire a una presión de 1 bar. Además, en esta gráfica aparecen resultados cuyos autores son Babkin et al. [48], Law & Sung [49], Manton [50], Metghalci et al [51], Zhou & Gamer [52], Egolfopoulos et al. [53] con las curvas hechas por el programa Cosilab a través de los mecanismo de San Diego y Grimech.

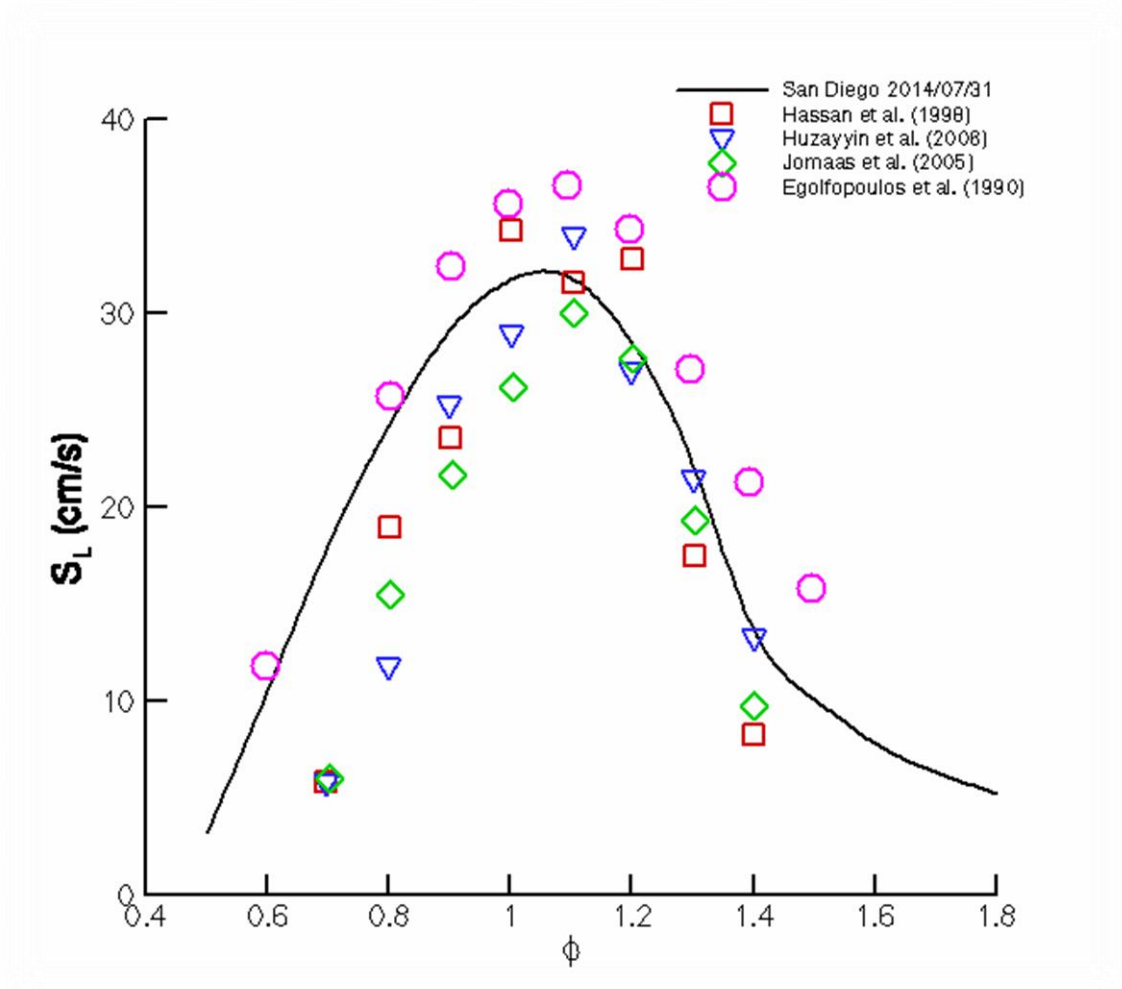


Figura 6.2.3.2

Los datos que se muestran en la gráfica 6.2.3.2 son velocidades de propagación de llama en función del dosado relativo de la mezcla existente, que en este caso es propano con aire a una presión de 2 bar. Los datos mostrados pertenecen a los autores Hassan et al [54], Huzayyin et al [55], Jomaas et al [56], Egolfopoulos et al [57] y una simulación numérica hecha por Cosilab con el mecanismo de San Diego.

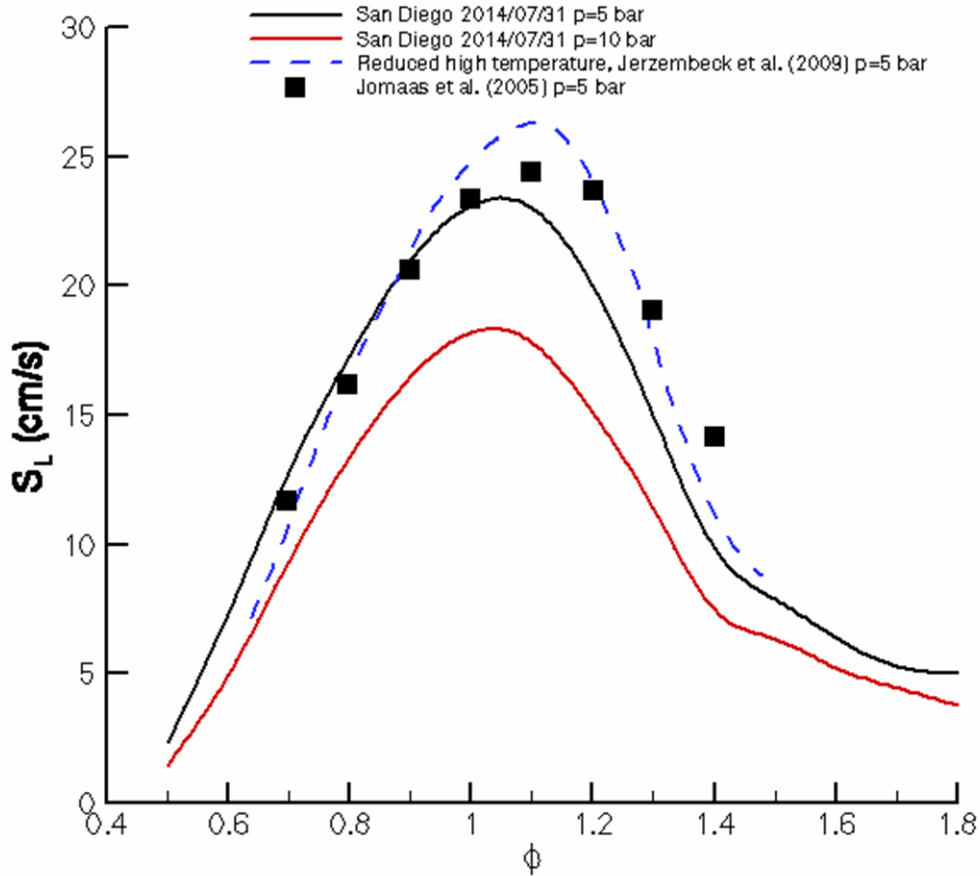


Figura 6.2.3.3

Los resultados expuestos en la Figura 6.2.3.3 son las velocidades de propagación de llama cuyo hidrocarburo usado para la realización de estos experimentos es el propano mezclado con aire a presiones de 5 y 10 atm. Además, los datos expuestos experimentales provienen del autor Jomaas et al. [58], las simulaciones numéricas de Jerzembeck et al. [59] y las hechas por el programa informático Cosilab a partir del mecanismo de San Diego.

6.2.4 Butano

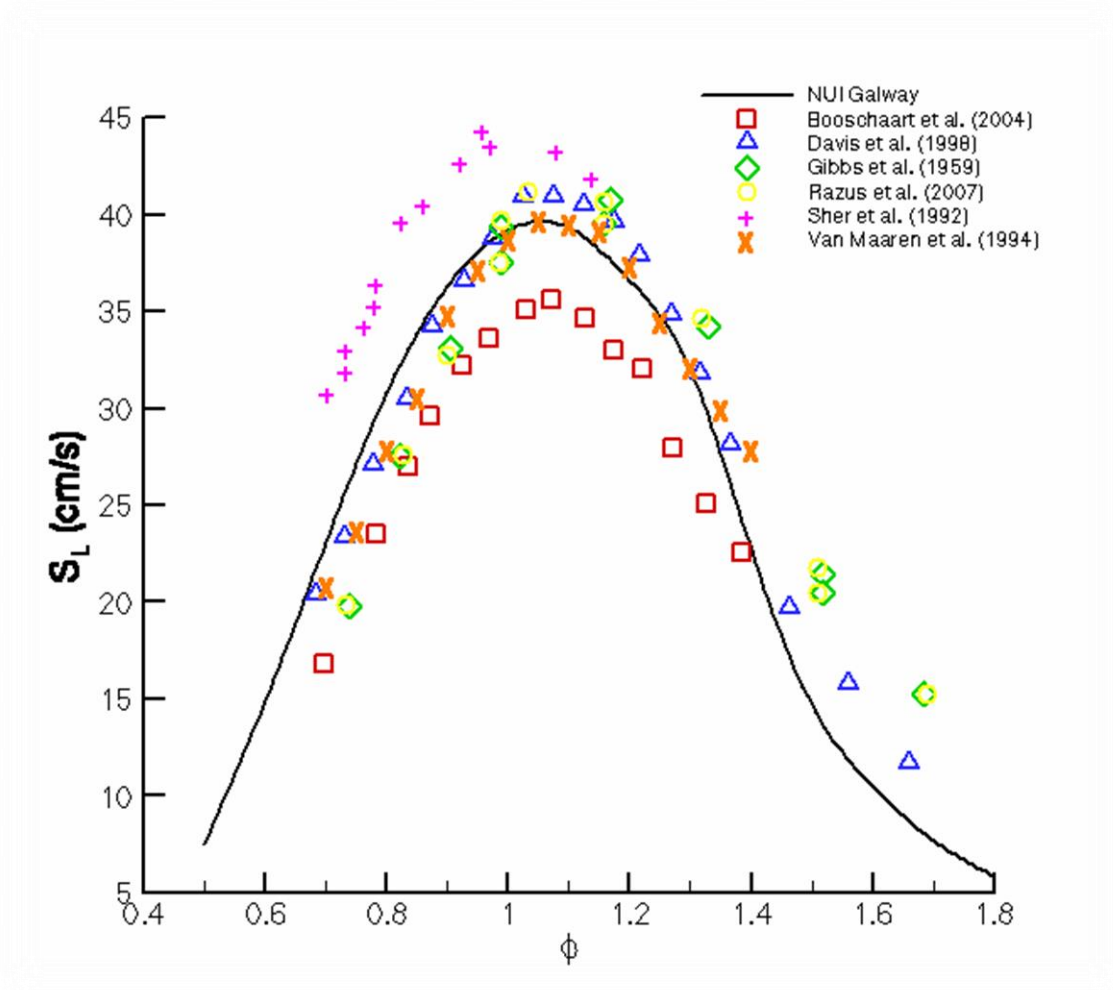


Figura 6.2.4.1

Se ha mostrado una gráfica que representa la velocidad de propagación de llama en función del dosado relativo, para una mezcla de butano con aire a 1 bar. Para ello se ha mostrado datos experimentales de autores como Booschaart et al [60], Davis et al. [61], Gibbs et al. [62], Razus et al. [63], Sher et al. [64], y Van Maaren et al [65] con resultados numéricos obtenidos en este trabajo usando el mecanismo NUI Galway

6.2.5 Conclusiones

Como hemos podido observar, en todas las gráficas mostradas el capítulo, la diferencia de resultados existentes entre los datos, es el gran protagonista de este proyecto. Los datos obtenidos con los distintos mecanismos (San Diego, Grimech y NUI Galway) no coinciden, que se debe fundamentalmente a que las cinéticas son distintas.

Entre los resultados experimentales disponibles en la literatura existente, podemos observar que entre ellos también hay diferencias en los valores, dependiendo del autor, del método o de los instrumentos que se han manejado para realizar el experimento, con el que se consiguen los resultados. Estas diferencias pueden deberse a errores instrumentales, a la metodología...

Asimismo, podemos observar las diferencias entre autores que son notables, con bandas de dispersión de resultados del porcentaje del 30%.

También cabe mencionar que el campo la cinética química es muy complejo, con muchísimas variables a estudiar acopladas entre si. Dependiendo de los datos o métodos que se utilice pueden producir diferencias significativas o no, es decir, los procesos de cinética química son muy sensibles ante cambios en las variables utilizadas.

Sin embargo todos los resultados experimentales y las simulaciones numéricas, poseen un comportamiento parecido al de una parábola, que se da lugar en todas las gráficas, manifestando un correcto cálculo de las simulaciones.

Para finalizar, podemos observar que en todas las gráficas se cumple que con dosado ligeramente rico, la velocidad de propagación de llama es máxima. Esto es así porque en ese punto, la combustión es muy eficiente, ya que se quema todo el combustible del que disponemos.

Por último, representamos todas las velocidades de propagación de llama a 1 bar para todos los alcanos estudiados, también en función del dosado relativo:

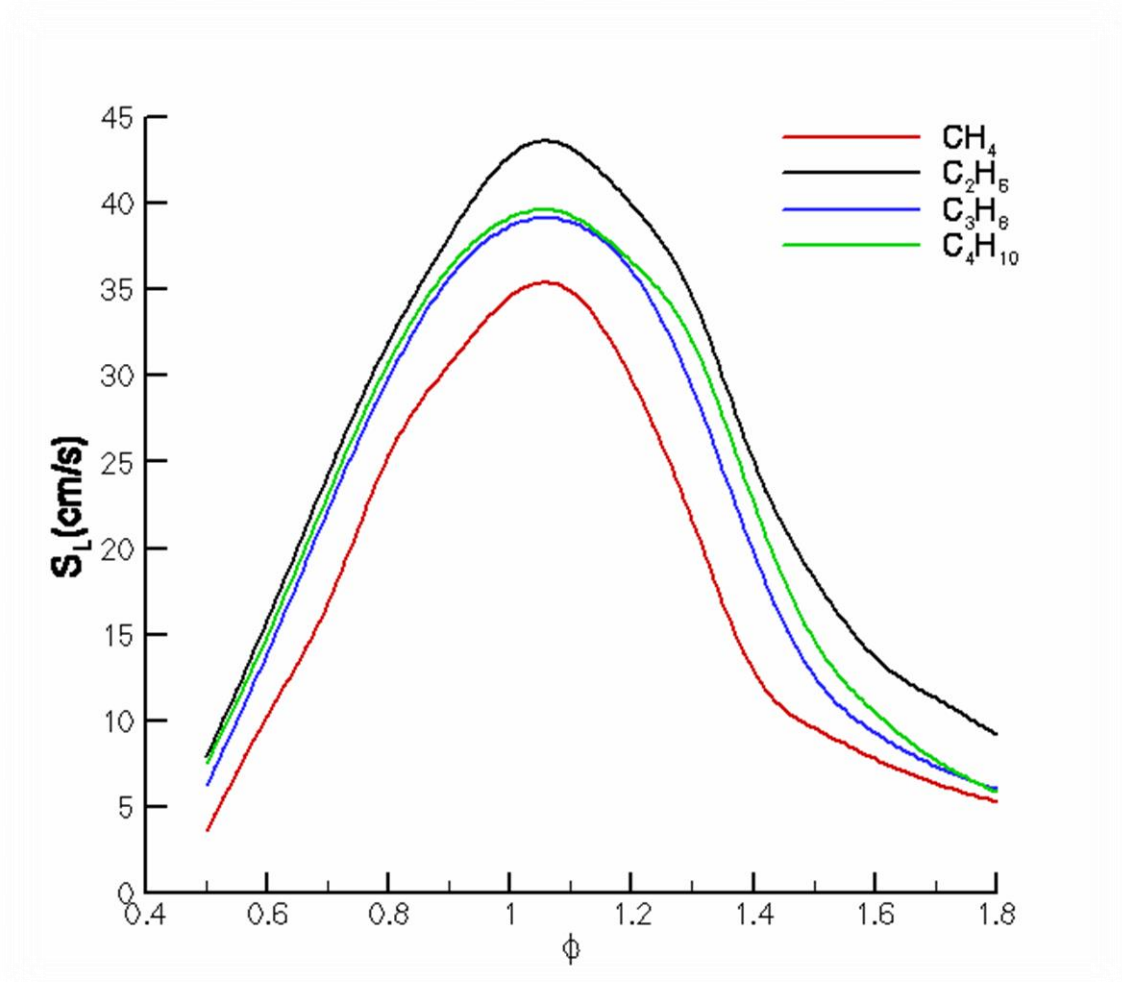


Fig. 6.2.5.1

Podemos observar que los combustibles etano y metano son los que más difieren del resto. Pero, tras observar la gráfica 5.1, con combustibles, cuyo número de carbonos es mayor que 3, la velocidad se estabilizará, manteniendo pocas incertidumbres entre ellas, ya que la velocidad de propagación de llama está íntimamente relacionada con el cociente C/H, pero a partir de un valor determinado de n (número de átomos de carbonos), esta pasará a ser independiente de H/C. Por esta razón, las velocidades de propagación de llama del butano y del propano difieren muy poco.

7. Capítulo 5: La autoignición en los alcanos

7.1. Introducción

Se denomina temperatura mínima de autoignición de una premezcla de combustible y oxidante a aquella temperatura a partir de la cual dicha premezcla se inflama espontáneamente, y por debajo de la temperatura de ignición no se produce la ignición espontánea de la premezcla. El tiempo de autoignición se define como el tiempo que ha transcurrido hasta que se produce el fenómeno la ignición, sin ningún tipo de fuente de calor.

También, podemos mencionar otra temperatura importante en fenómenos de autoignición de combustibles líquidos, que es el Flash Point, que es la temperatura mínima a la que el combustible empieza a evaporarse para que más tarde pueda producirse la autoignición.

En este trabajo de fin de grado se investigará y se estudiará cómo se comporta un combustible en procesos de autoignición. Para ello, calcularemos con Cosilab los tiempos de autoignición en función de la temperatura inicial de cada combustible, para más tarde, representar gráficamente los resultados y compararlos con los existentes en la literatura especializada.

Existen diversos criterios para definir cuándo se produce la ignición:

- El primero de ellos es establecer como tiempo de autoignición cuando se produce el máximo de la derivada de la temperatura con el tiempo $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{max}$, donde se produce un punto de inflexión ya que $\frac{d^2T}{dt^2} = 0$.
- Otro de ellos es considerar como tiempo de autoignición el máximo de la derivada del volumen con el tiempo $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{max}$.
- El último de ellos consiste en la evolución de la proporción de H_2O_2 respecto al tiempo. A continuación se muestra la siguiente gráfica para explicar este criterio con más detalle:

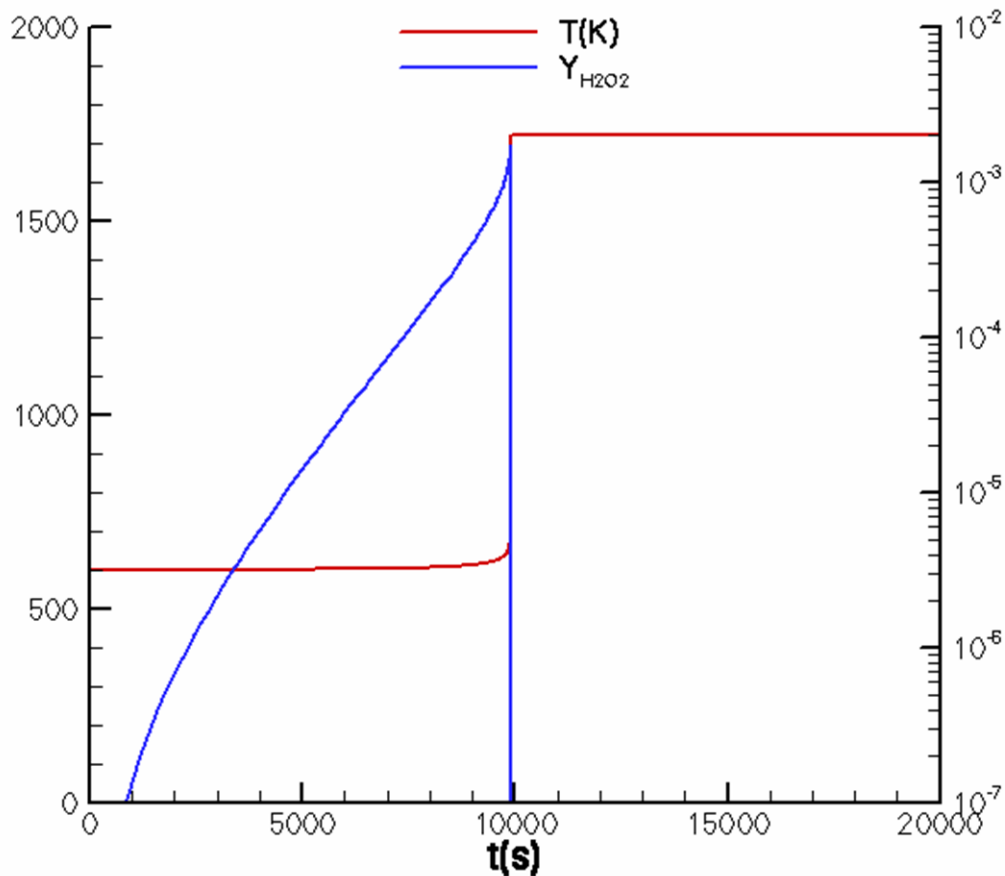


Fig 7.1.1.

Si nos fijamos en la gráfica, podemos observar que el tiempo de autoignición se alcanza cuando la concentración de H_2O_2 es máxima. Este compuesto, que es un radical, es el responsable de la activación de las reacciones químicas que se producen durante la combustión, que están plasmadas, la mayoría de ellas, en mecanismos de reacción. Como podemos ver, la fracción másica de H_2O_2 aumenta con el tiempo, hasta llegar al máximo, que es cuando se produce el fenómeno de autoignición, ya que al haber la mayor cantidad de moles de ese compuesto, se producen simultáneamente el mayor número de reacciones químicas, provocando una subida brutal de la temperatura.

La anterior gráfica se denomina autoignición de un solo escalón, y en el eje derecho se representa las fracciones másica de H_2O_2 y en el izquierdo se representa la temperatura en grados kelvin.

Sin embargo, en determinados combustibles pueden producirse varias subidas de la temperatura. A continuación, se muestra una figura que muestra lo explicado anteriormente:

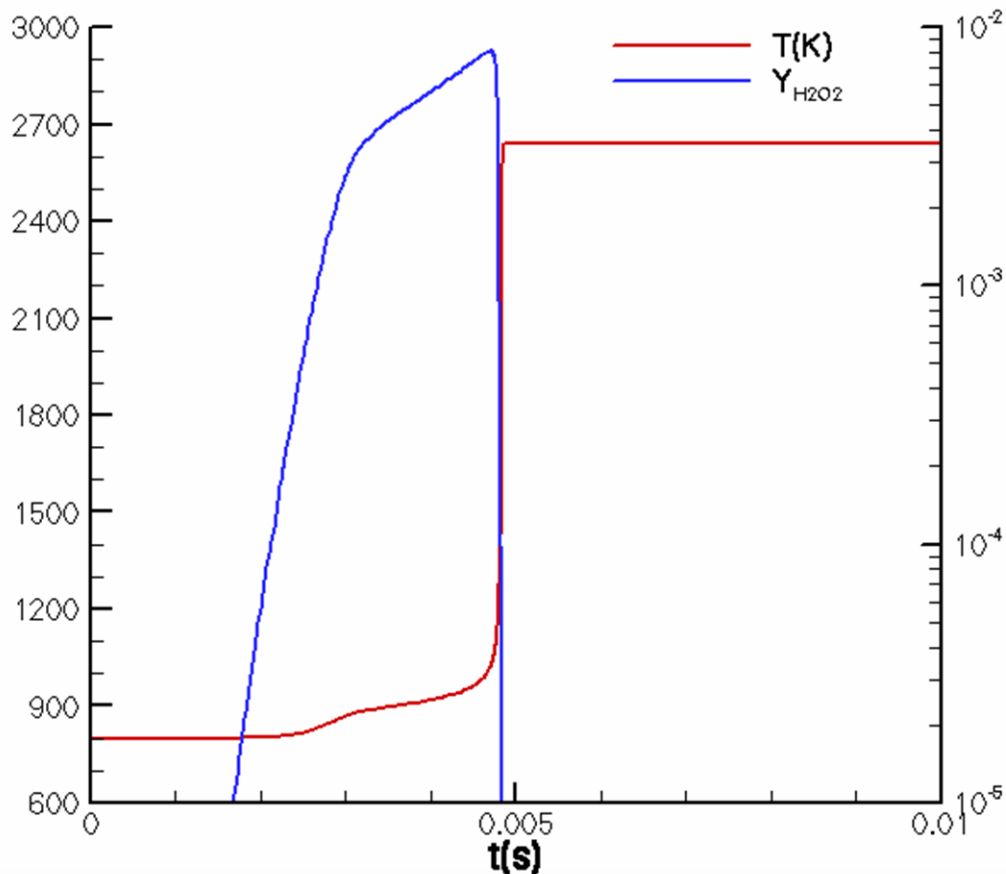


Fig. 7.1.2

A este tipo de gráficas se les llama autoignición de doble escalón, ya que se produce dos veces el crecimiento de la temperatura de forma significativa. Como podemos ver, en esta figura se pueden observar dos tiempos de autoignición, pero el más significativo es donde los moles de radicales son máximos. En el eje derecho se representa la fracción másica de H_2O_2 , y en el izquierdo la temperatura en kelvin.

Existen más criterios, pero los más significativos son los mencionados anteriormente. En este capítulo se utilizará como criterio el primero, ya que es el utilizan la mayoría de los autores en la literatura científica disponible, de todas formas, la variación entre resultados según el criterio utilizado es mínima en los casos considerados.

Normalmente, para una premezcla dada, al aumentar la temperatura de ésta, el tiempo de autoignición disminuye. Pero, para ciertos hidrocarburos, con longitud de cadena suficiente, hay un rango de temperatura y presión para los que se produce el fenómeno inverso "NTC" (Negative Temperature Coefficient), que consiste que al aumentar la temperatura inicial, el tiempo de autoignición aumenta. Este fenómeno está detrás de la gráfica 7.1.2, provocando dos subidas espontaneas de la temperatura, que ha sido explicado anteriormente. Por lo tanto, uno de los objetivos de este capítulo es comprobar con las cinéticas utilizadas si son capaces de reproducir con

exactitud este tipo de fenómeno, para luego más tarde compararlo con los resultados experimentales disponibles en la literatura científica.

En este apartado compararemos resultados obtenidos utilizando el programa informático Cosilab, usando diferentes mecanismos de reacción, con los datos experimentales existentes en la literatura científica que existe. Para ello diferenciaremos cada combustible y mostraremos los datos de los que disponemos para unas presiones y dosados relativos determinados. Además, se presentan los resultados de las simulaciones, en forma de gráficas, que muestran el comportamiento que posee un determinado combustible ante procesos de autoignición, cuyas simulaciones numéricas se han obtenido con los mismos mecanismos usados para el cálculo de velocidad de propagación de llama, pero añadiendo el mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) [66] para el n-heptano.

7.2. Metano

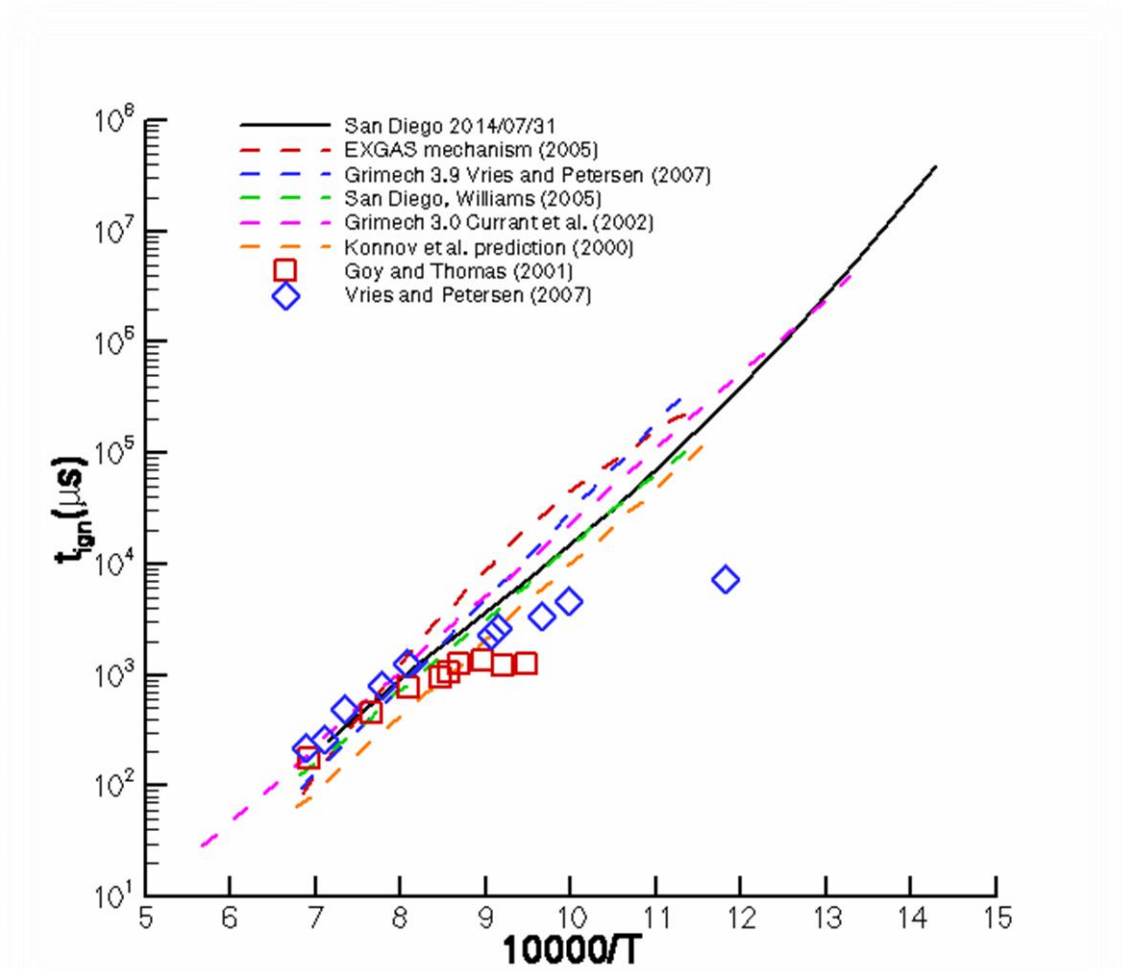


Figura 7.2.1

En la gráfica 7.2.1 se muestran diferentes resultados experimentales y cálculos numéricos realizados por programas informáticos, para ello hemos utilizado como combustible metano con aire atmosférico, a una presión de 20 atm con un dosado relativo igual a 0.5.

Los resultados experimentales mostrados en esta gráfica provienen de los autores Goy and Thomas [67], Vries and Petersen [68] y las simulaciones numéricas, que han sido reproducidas por programas informáticos, tienen como artífices, autores como el mecanismo EXGAS[69], Grimech 3.0 Vries and Petersen [70], San Diego Williams [71], Grimech 3.0 Currant et al.[72] y Konnov et al. prediction [73], además del mecanismo de San Diego hecho por el autor de esta tesis.

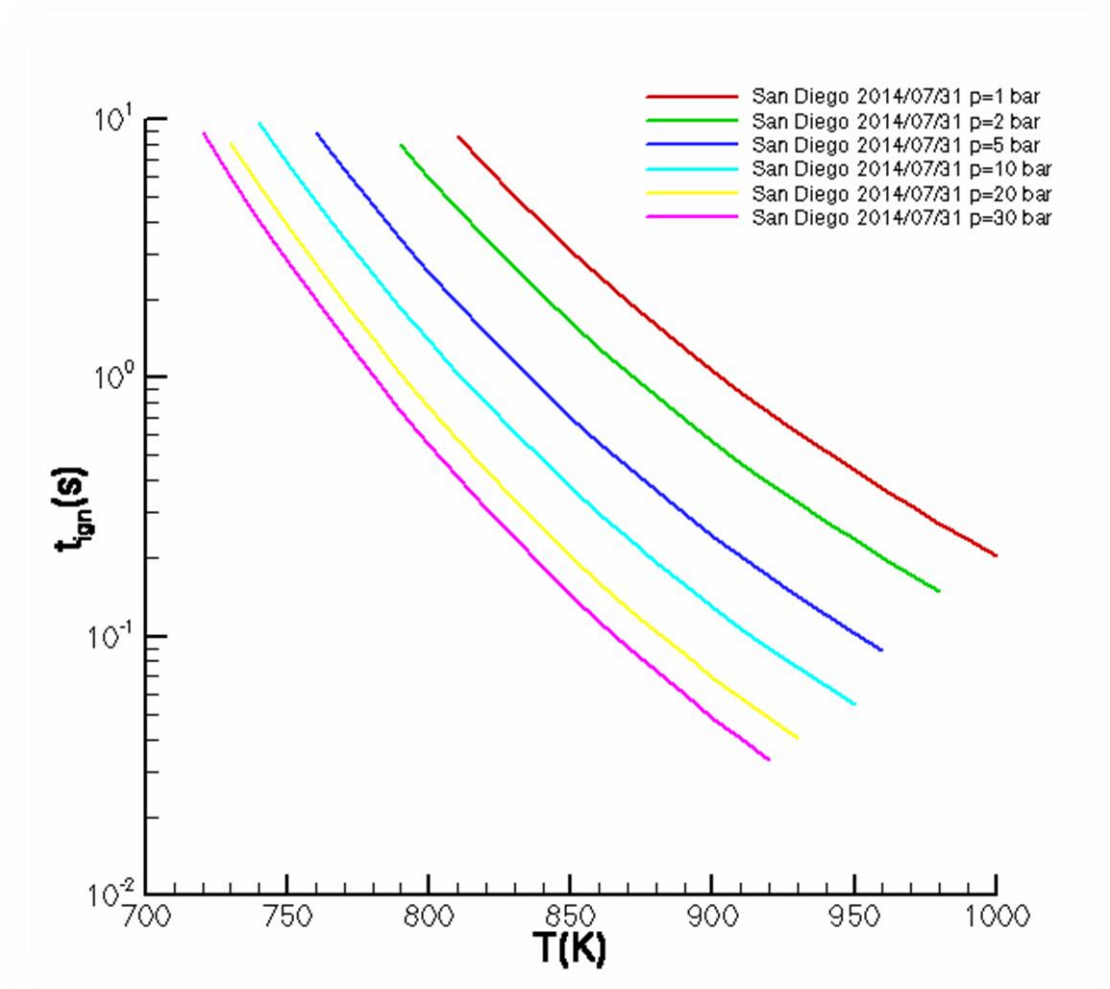


Figura 7.2.2

En la figura 7.2.2 se representan simulaciones numéricas que representan diferentes tiempos de autoignición, para el metano mezclado con aire atmosférico, en el dosado estequiométrico y con diferentes presiones en función de la temperatura inicial, en grados Kelvin. Para ello hemos usado el programa informático Cosilab con el mecanismo de la Universidad de San Diego.

7.3 Etano

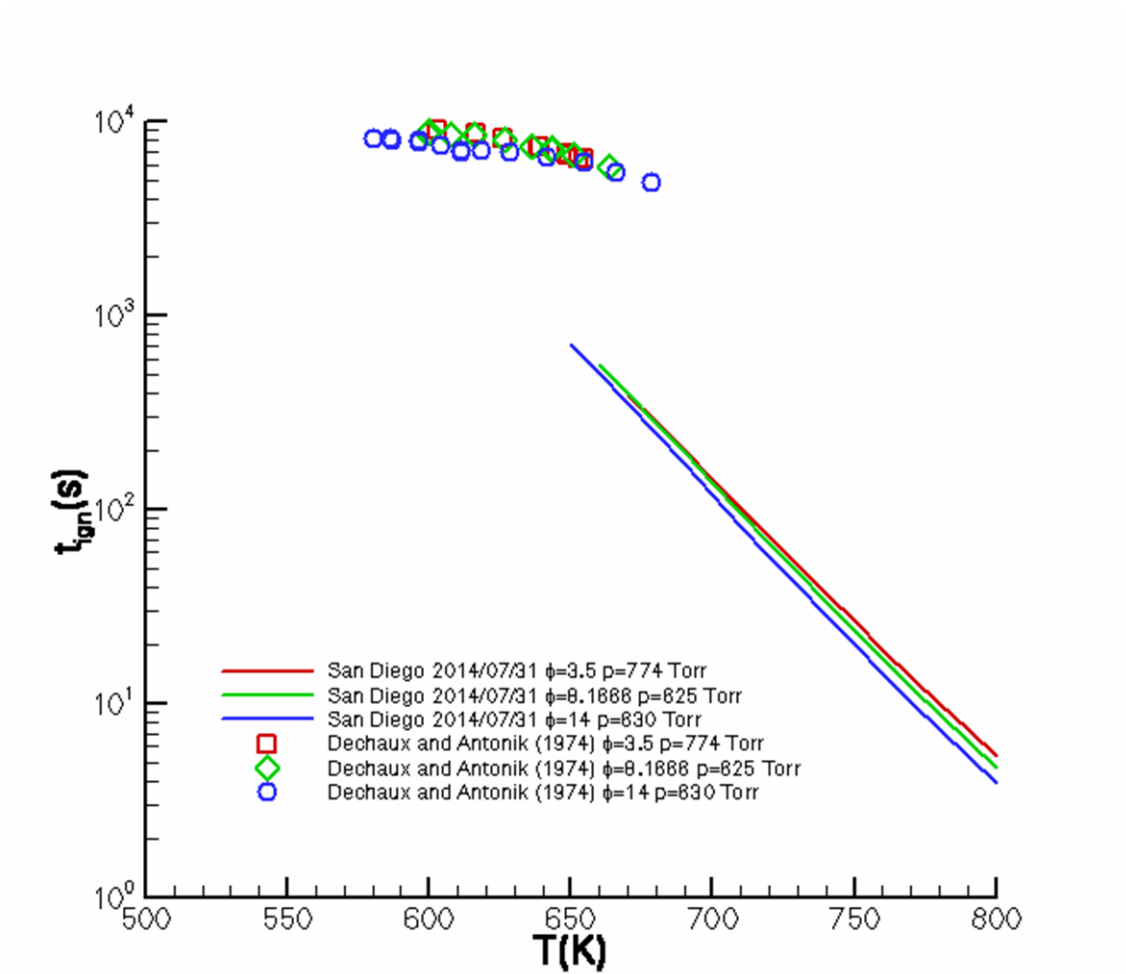


Figura 7.3.1

En la figura adjunta, mostramos distintos tiempos de autoignición en función de la temperatura de origen en grados en kelvin con distintas presiones y dosados relativos. Para ello mostramos los datos experimentales de los autores Dechaux and Adomeit [74] y resultados obtenidos utilizando el mecanismo de San Diego.

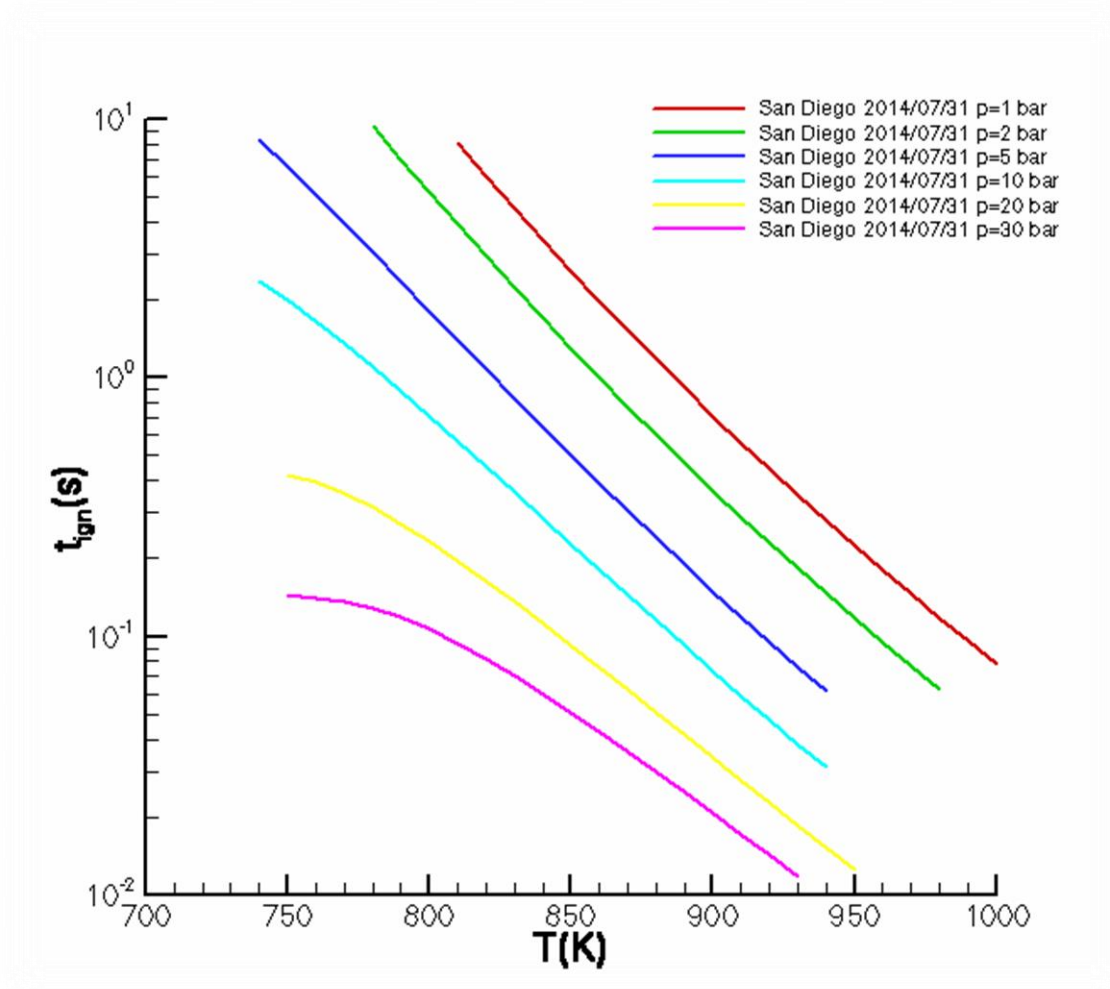


Figura 7.3.2

En la figura 7.3.2 se muestran diferentes simulaciones numéricas que representan tiempos de autoignición en función de la temperatura inicial, cuyo dosado relativo es la unidad, para un hidrocarburo que es el etano mezclado con aire para diferentes presiones. Todas estas curvas han sido calculadas gracias al programa informático Cosilab, con la ayuda del mecanismo de la Universidad de San Diego.

7.4 Propano

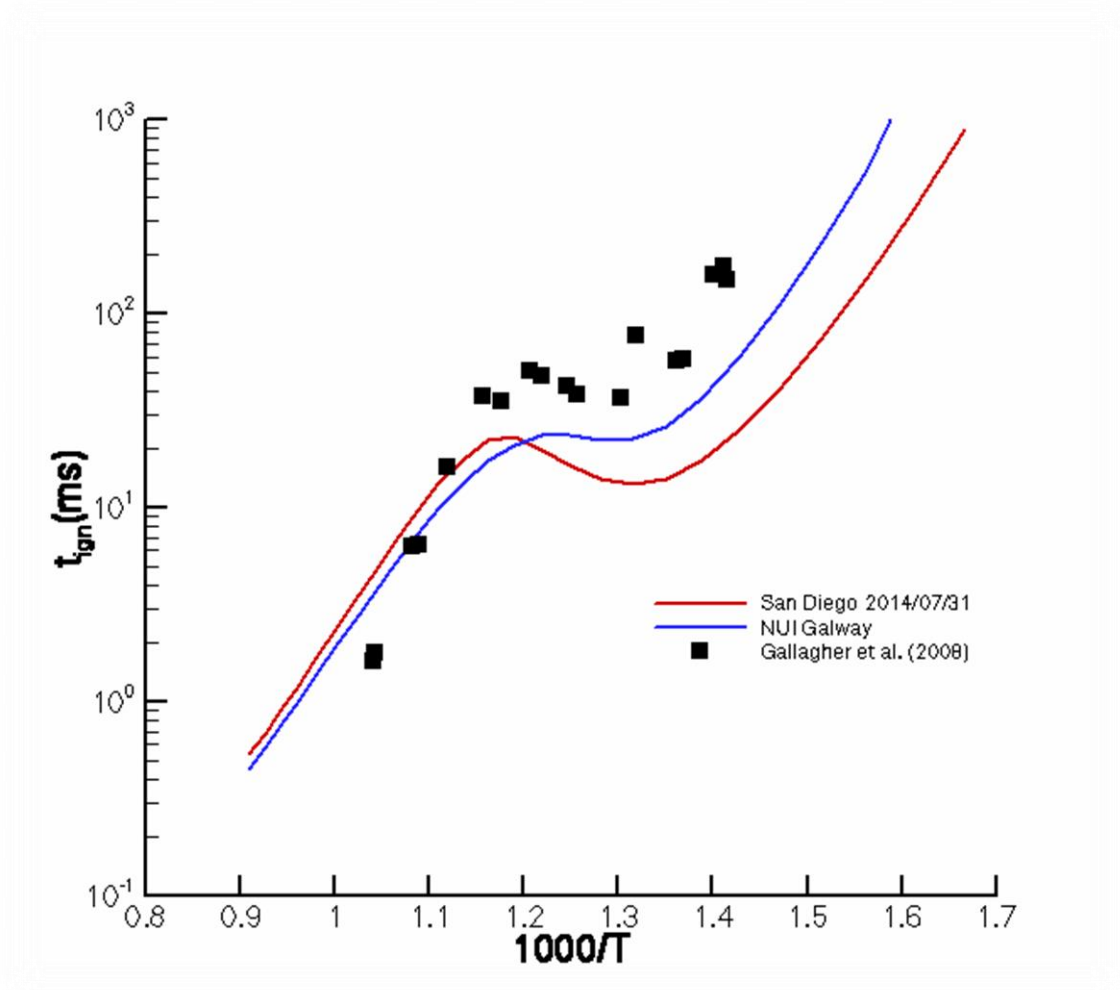


Figura 7.4.1

En la figura 7.4.1 se muestran, tanto resultados experimentales obtenidas en laboratorios, como curvas dibujadas a través de datos calculados por programas informáticos. Para ello, se muestran diferentes tiempos de autoignición en función de la temperatura de partida, en grados Kelvin a una presión de 30 bar en el punto estequiométrico.

Podemos observar en la gráfica la existencia de resultados experimentales de los autores Gallagher et al. [75] y simulaciones numéricas calculadas por Cosilab, con los mecanismos de las universidades de San Diego y de Galway, realizados por el autor de este trabajo.

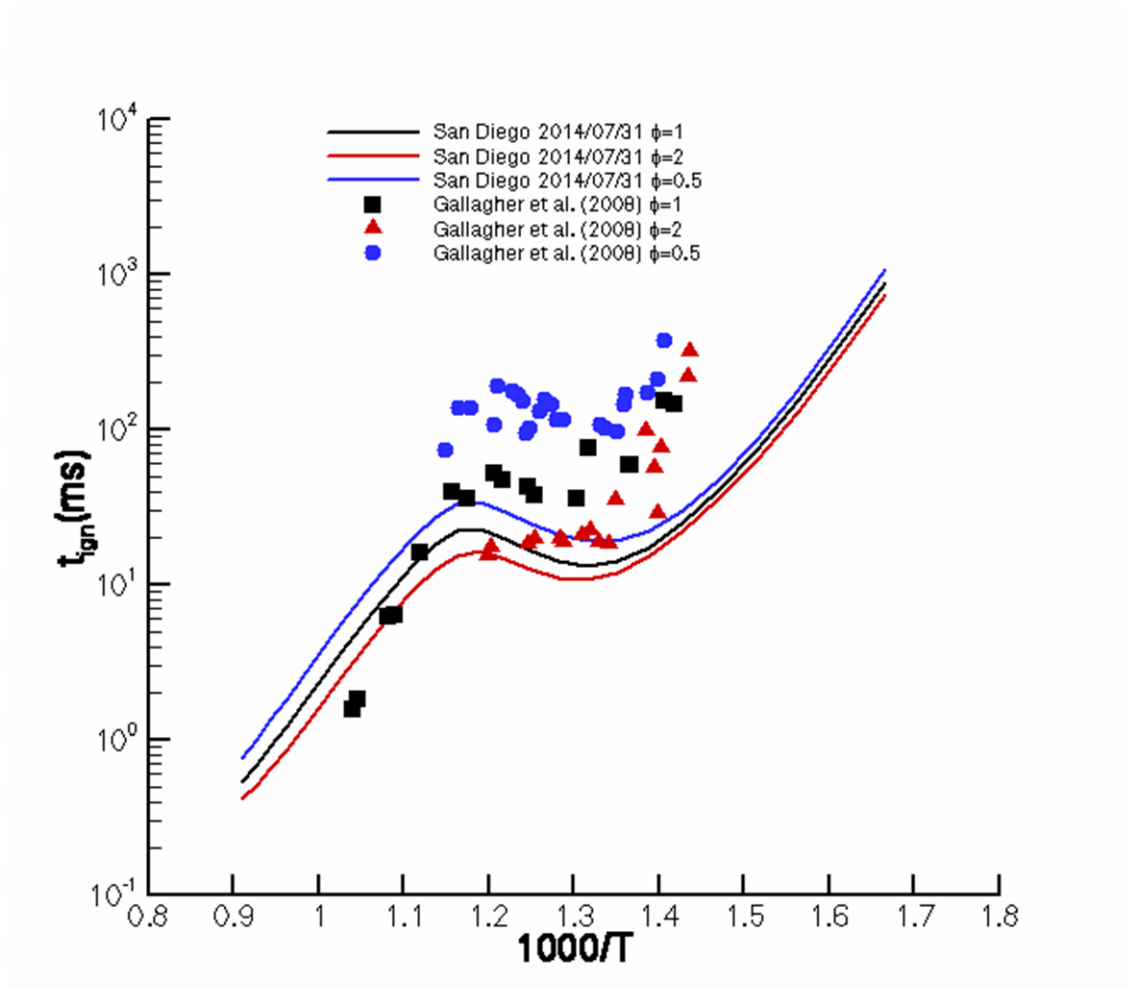


Figura 7.4.2

En la figura 7.4.2 se representan distintas curvas que representan tiempos de autoignición frente a la temperatura inicial a un presión fija de 30 bares con diferentes dosados relativos.

Los datos mostrados se pueden dividir como en las anteriores gráficas, en experimentales, de los autores Gallagher [76] y las simulaciones hechas por Cosilab con el mecanismo de San Diego, elaborado por el autor de esta investigación.

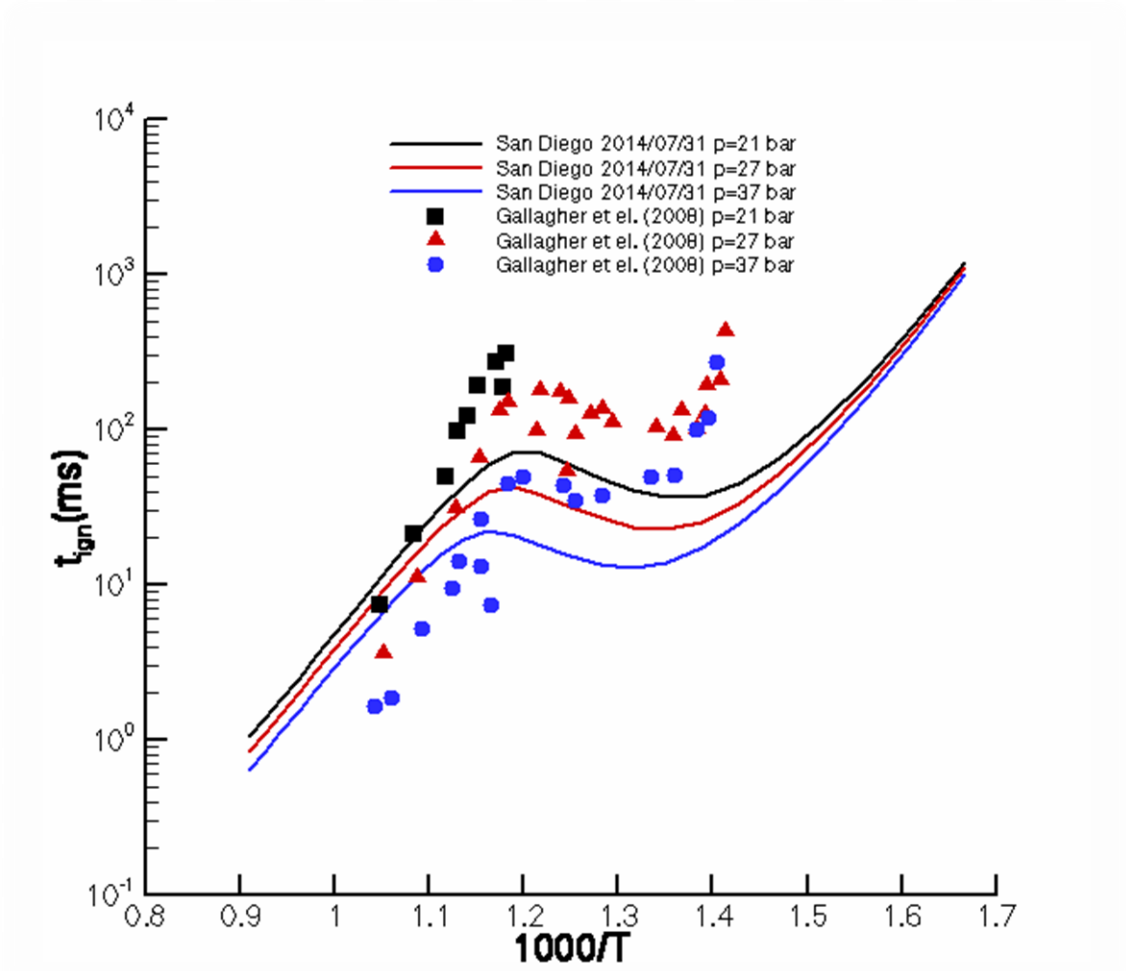


Figura 7.4.3

En la figura 7.4.3 se han representado diferentes resultados, tanto experimentales como calculados por programas informáticos para un dosado relativo de 0,5, donde se varía el valor de las presiones. Para ello, podemos apreciar datos experimentales de Gallagher [77] y varias simulaciones numéricas halladas con el mecanismo de San Diego el autor de este proyecto de investigación.

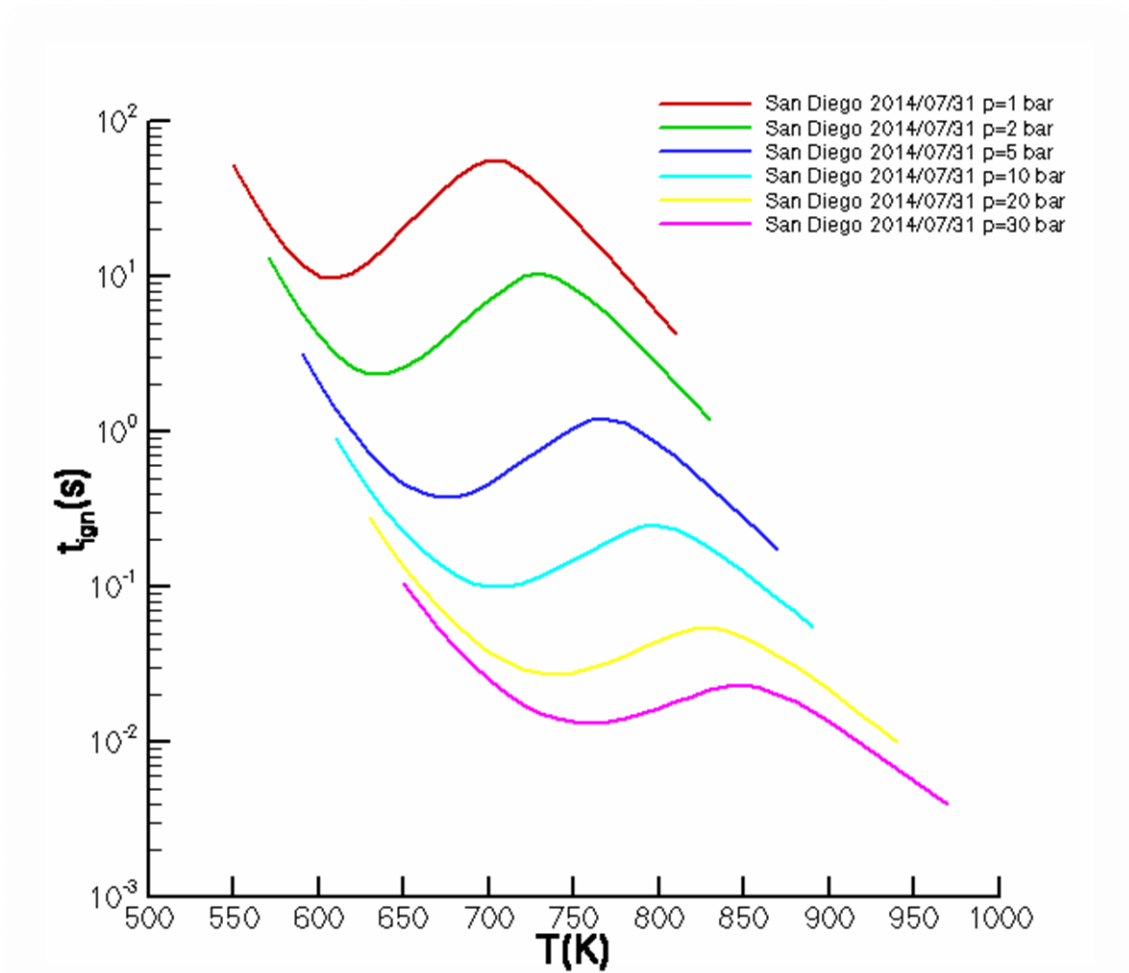


Figura 7.4.5

Todas las curvas dibujadas en la Figura 7.4.5 son simulaciones numéricas que representan tiempos de autoignición en función de la temperatura inicial. Para ello, se ha utilizado como combustible propano mezclado con aire atmosférico y se ha sometido a diferentes presiones como podemos ver en la gráfica con un dosado relativo que es igual a la unidad. Además, todos estos cálculos han sido realizados por el programa Cosilab con el mecanismo de la Universidad de San Diego.

7.5 N-Butano

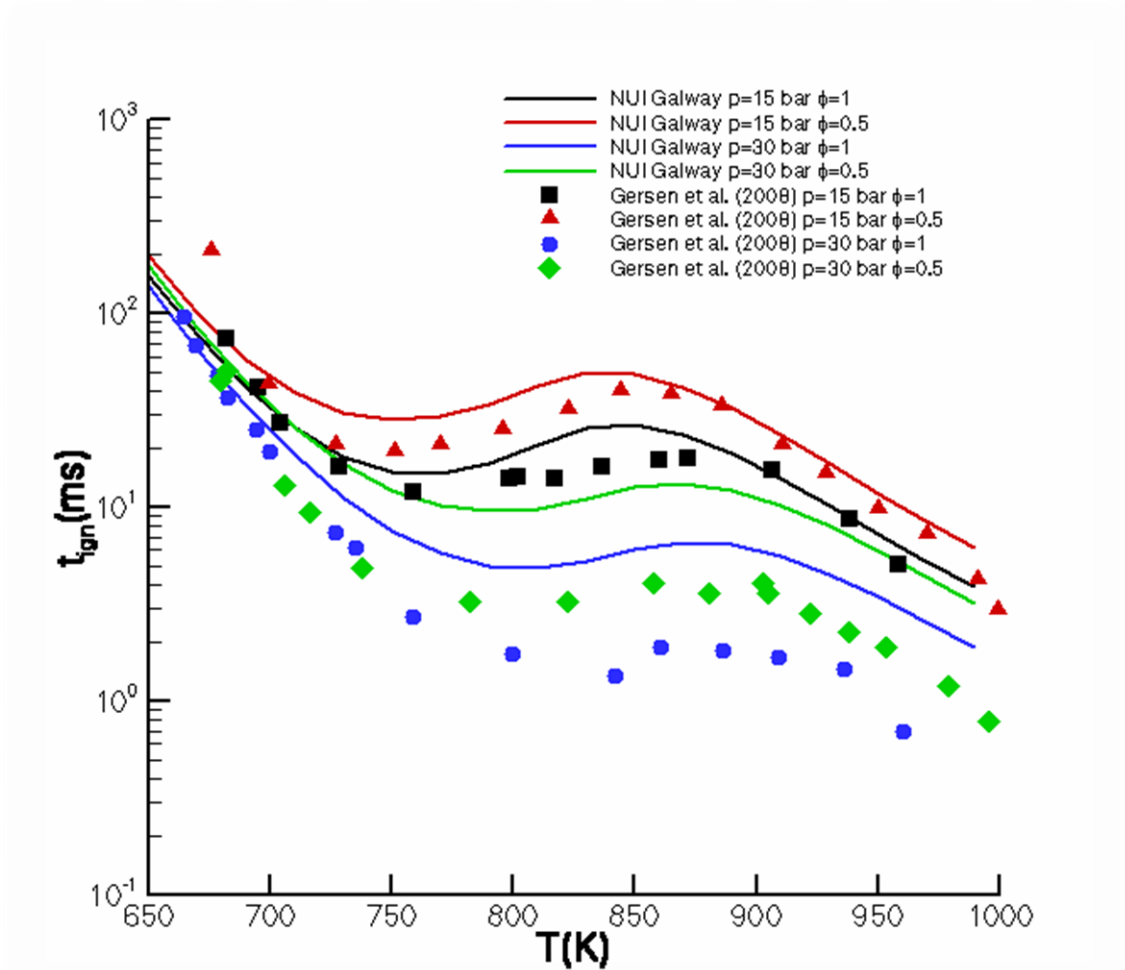


Figura 7.5.1

En la figura 7.5.1 se muestran diferentes funciones calculadas por el programa Cosilab con el mecanismo de la universidad NUI Galway realizados por el autor de este trabajo de investigación, además de disponer de datos experimentales de los autores Gersen et al[78], donde variamos tanto dosado relativo como la presión a la que se encuentra sometido el combustible. Todos los datos mostrados están calculados para una mezcla de butano con aire atmosférico.

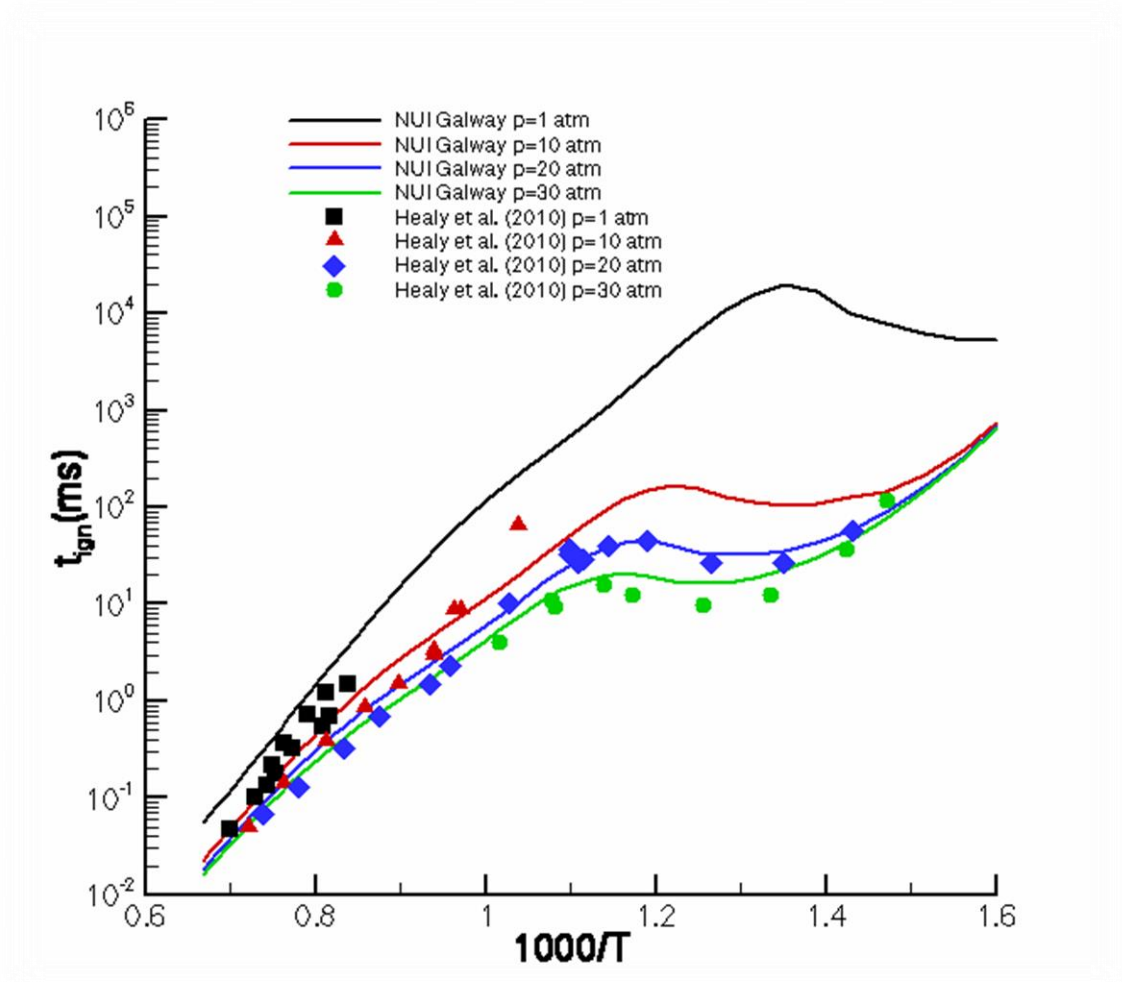


Figura 7.5.2

En la figura 7.5.2 se puede apreciar varios tiempos de autoignición en función de $1000/T$ donde T es temperatura a la que se somete el combustible justo antes de producirse la combustión, en grados kelvin, donde mantenemos fijo el dosado relativo, que es igual a 0,3, y variamos la presión. Entonces, podemos diferenciar datos experimentales de los autores Healy et al [79] a 1, 10, 20 y 30 atm, además de curvas obtenidas a partir del mecanismo de reacción de la Universidad NUI Galway.

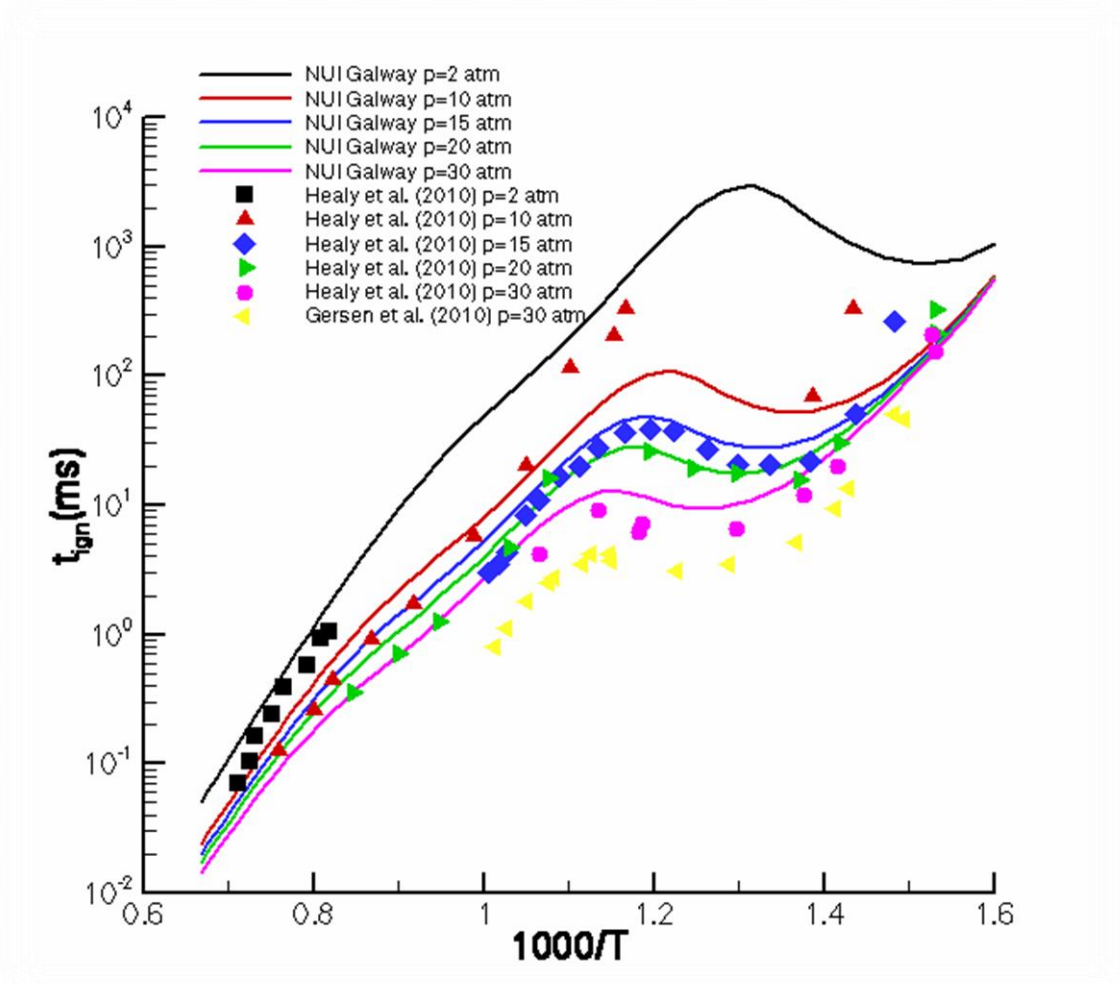


Figura 7.5.3

En la figura 7.5.3 se ha representado diferentes tiempos de autoignición calculados para una mezcla de butano con aire donde variamos la presión a la que sometemos el ensayo, y mantenemos fijo el dosado relativo igual a 0,5. Para ello, se han dibujado datos experimentales de los autores Healy et al. [80] y Gersen et al. [81] con distintas curvas halladas gracias al programa Cosilab con los mecanismos de reacción de la Universidad NUI Galway.

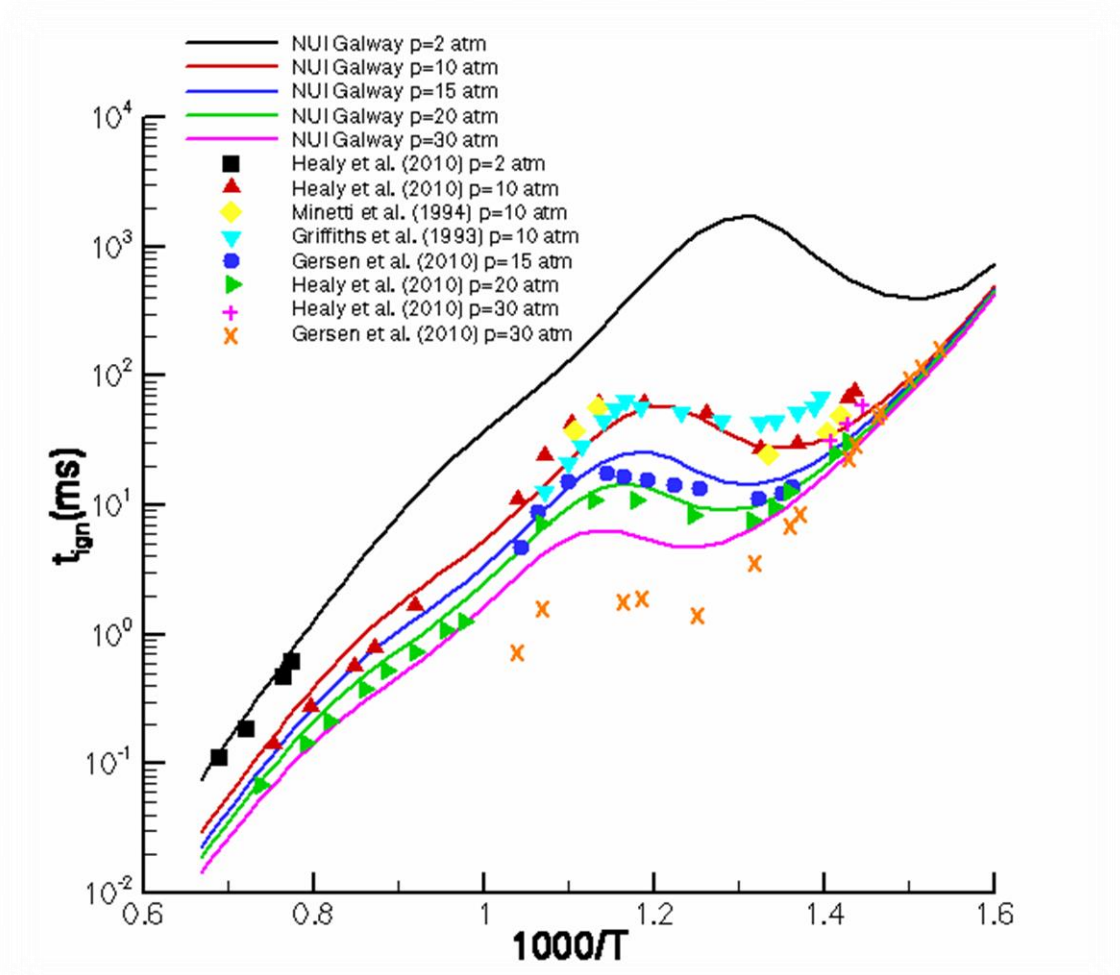


Figura 7.5.4

En la gráfica anterior, todos los datos expuestos han sido hallados para el combustible butano con aire mezclado, para distintas presiones, pero todas ellas con un dosado igual a la unidad. Además, podemos encontrar datos experimentales provenientes de los autores Healy et al. [82], Minetti et al. [83], Griffiths et al. [84] y Gersen et al. [85] con simulaciones numéricas obtenidas gracias al mecanismo de reacción de la Universidad NUI Galway.

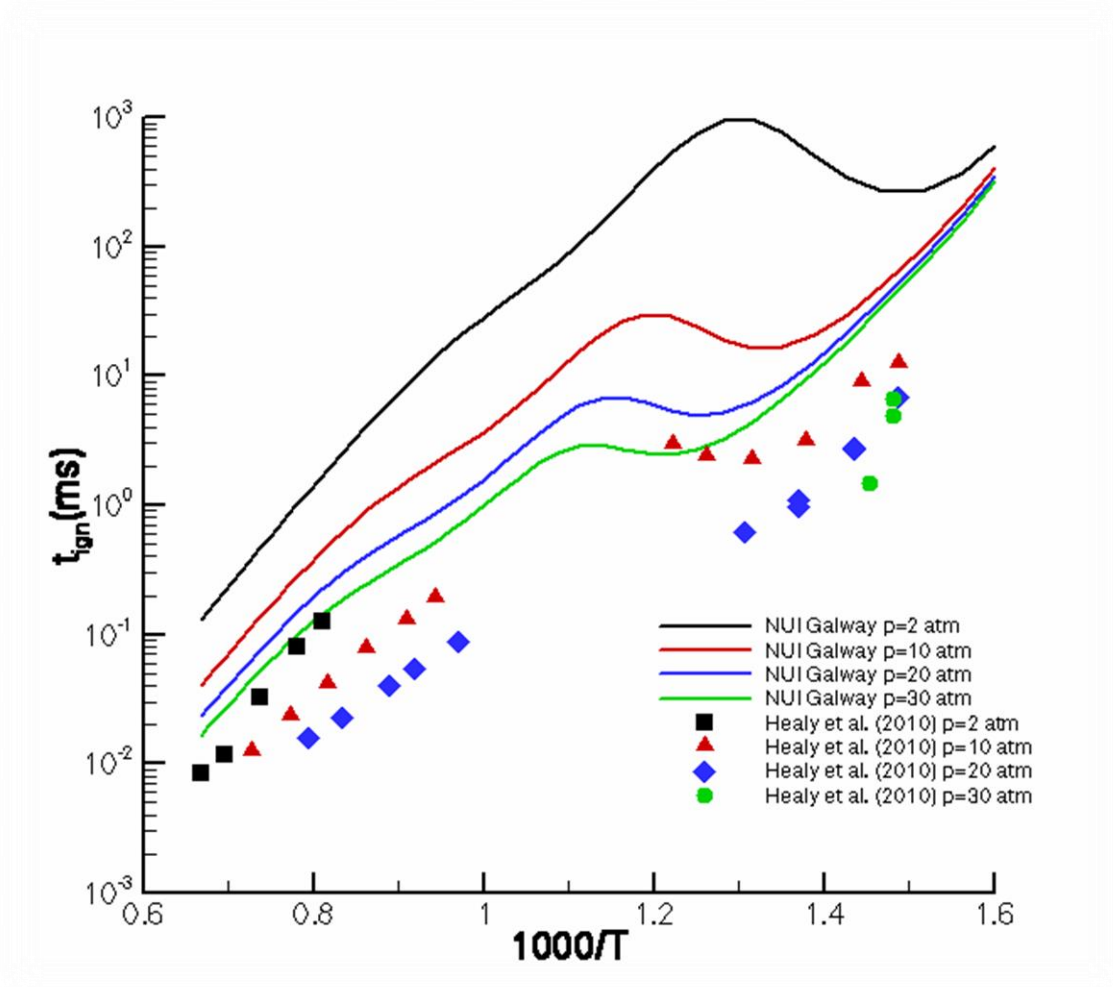


Figura 7.5.5

En la figura 7.5.5 hay representados distintos datos para una mezcla de butano con aire para un dosado relativo de valor 2. Para ello, se han añadido distintos datos de los autores Healy et al. [86] y varias simulaciones virtuales calculadas gracias al mecanismo de la Universidad NUI Galway.

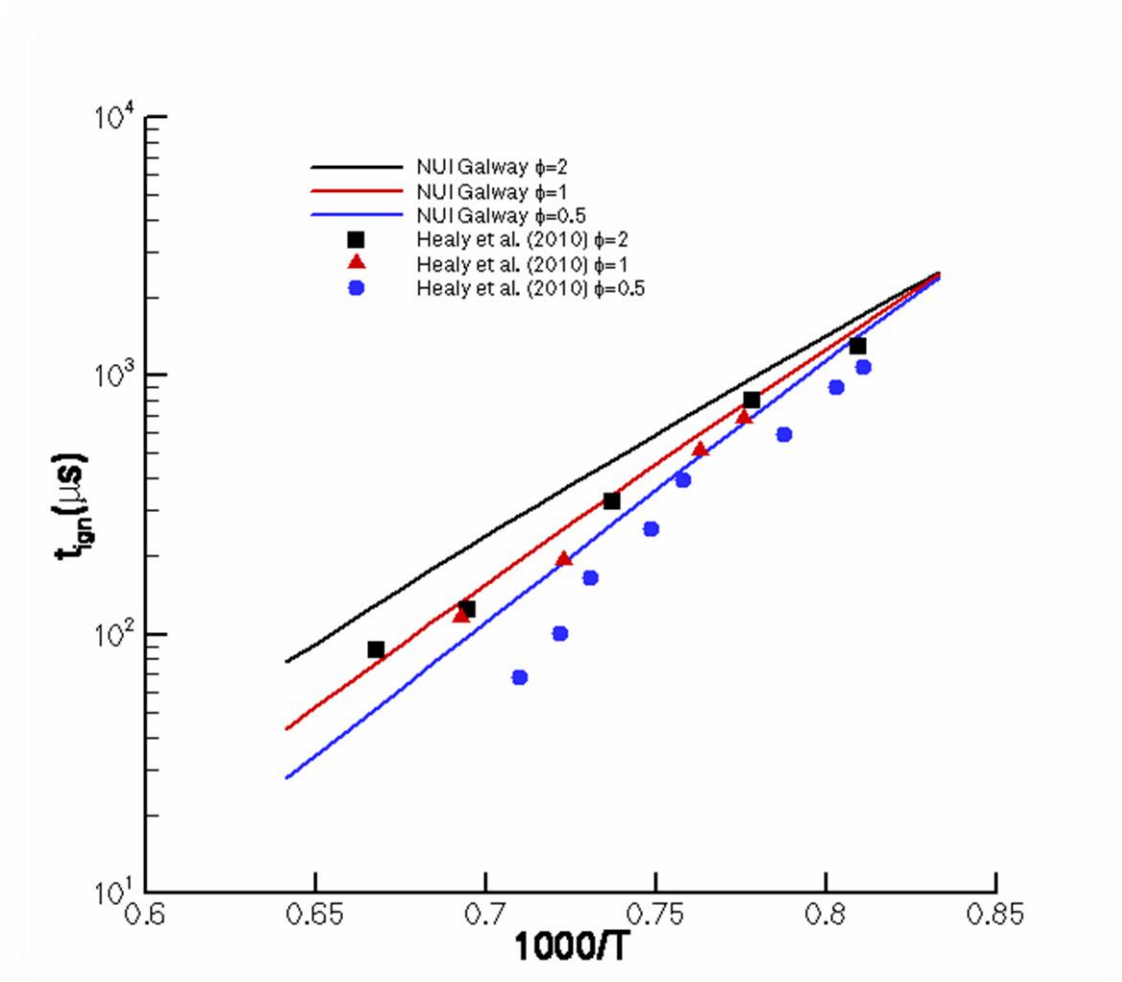


Figura 7.5.6

En la figura adjunta, podemos observar datos experimentales de los autores Healy et al. [87], además de diferentes curvas obtenidas a partir del mecanismo de la Universidad irlandesa NUI Galway. Cabe mencionar que todos estos datos numéricos han sido calculado para una mezcla de butano con aire a una presión fija de 2 atm, donde variamos el dosado relativo.

Además, es importante comentar que en esta gráfica no se produce fenómeno NTC porque en el eje de abscisas está representado por temperaturas muy elevadas, provocando que no se pueda apreciar este tipo de suceso, que se hace presente con temperaturas más bajas.

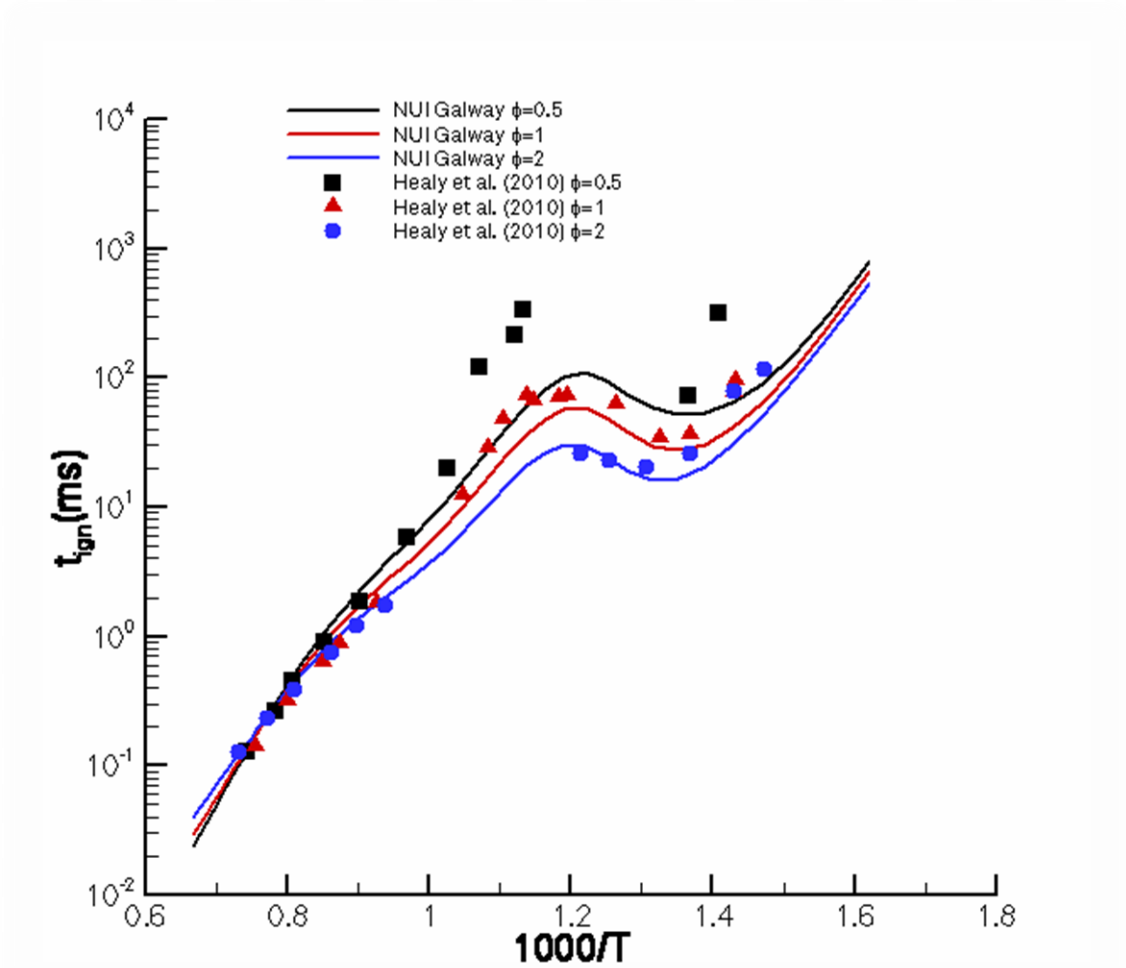


Figura 7.5.7

Sin embargo, en esta gráfica todos los datos se han hallado para una presión fija de 10 atm, variando el dosado relativo. Cabe mencionar que los datos experimentales han sido extraídos del autor Healy et al. [88], y las simulaciones numéricas se han calculado con el programa Cosilab a partir del mecanismo de la universidad NUI Galway.

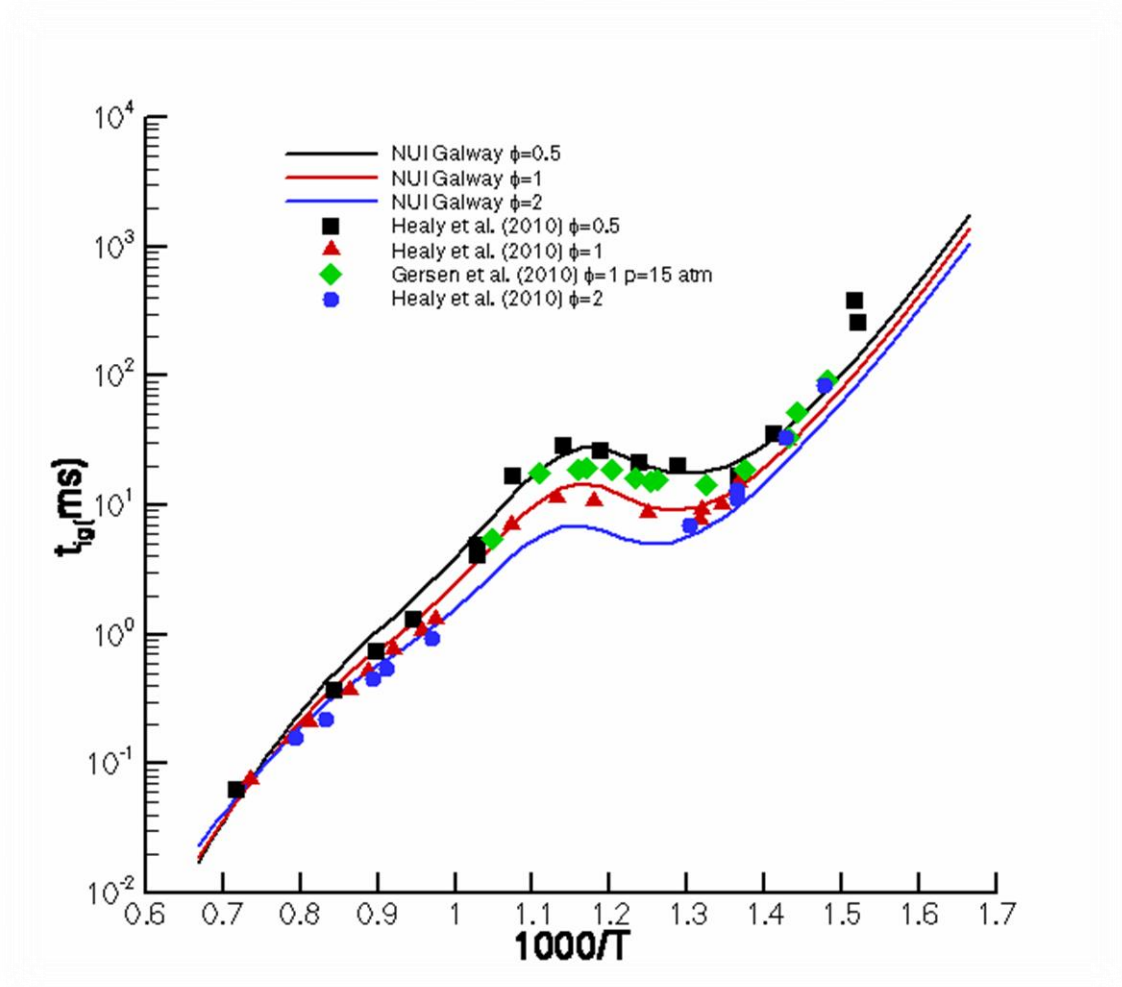


Figura 7.5.8

En la anterior gráfica se han representado diversos datos que hacen referencia a los tiempos de autoignición de una mezcla de butano con aire, para un presión fija de 20 atm, donde variamos el dosado relativo. Podemos observar tanto datos experimentales de los autores Healy et al. [89] y Gersen et al. [90], como distintas curvas realizadas por ordenador a partir de los mecanismos de la Universidad NUI Galway.

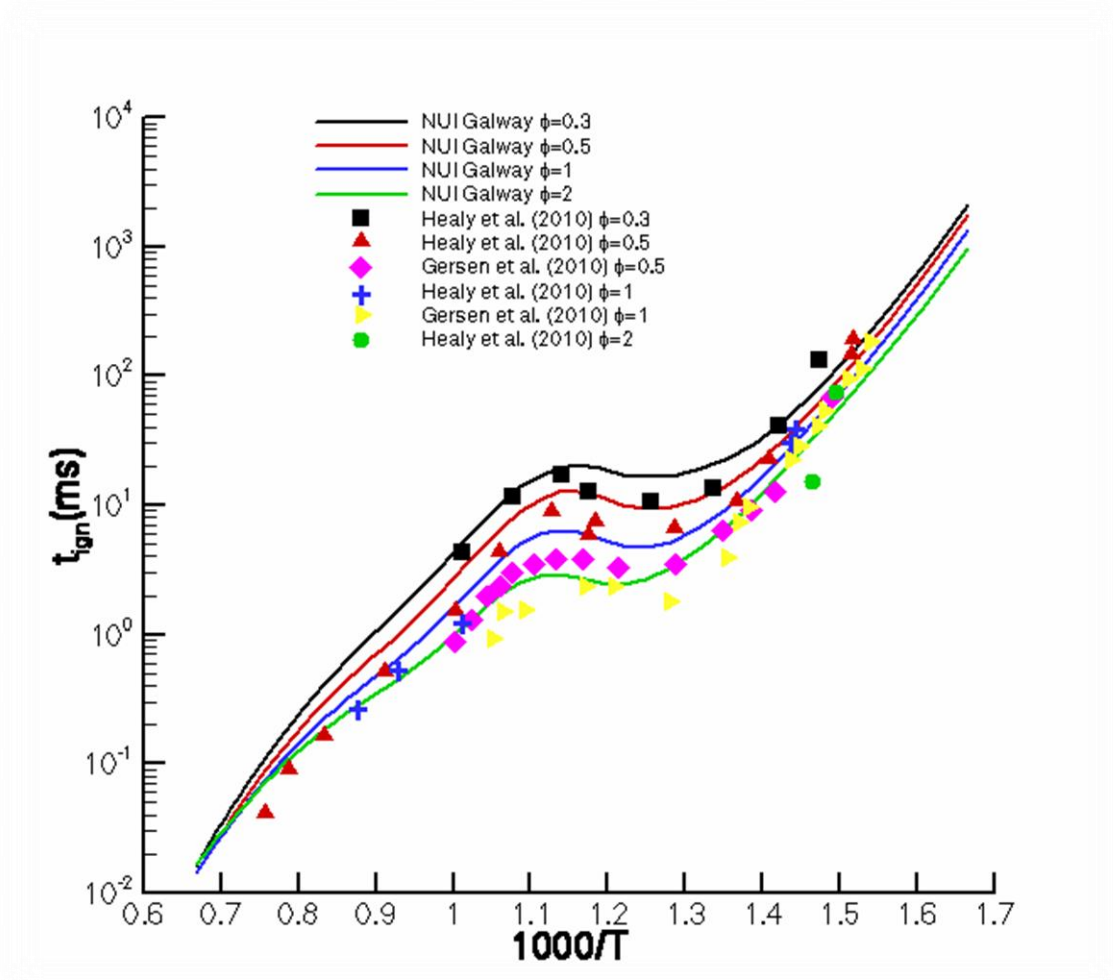


Figura 7.5.9

En la figura 7.5.9 se representa los tiempos de autoignición a una presión fija de 30 atm con distintos dosados relativos, cuyo combustible usado ha sido el butano mezclado con aire atmosférico. Para ello, podemos diferenciar distintos autores como Healy et al. [91] y Gersen et al. [92]. Además, se han calculado diversas simulaciones numéricas hechas por el mismo autor de esta tesis con la ayuda del mecanismo de la Universidad NUI Galway.

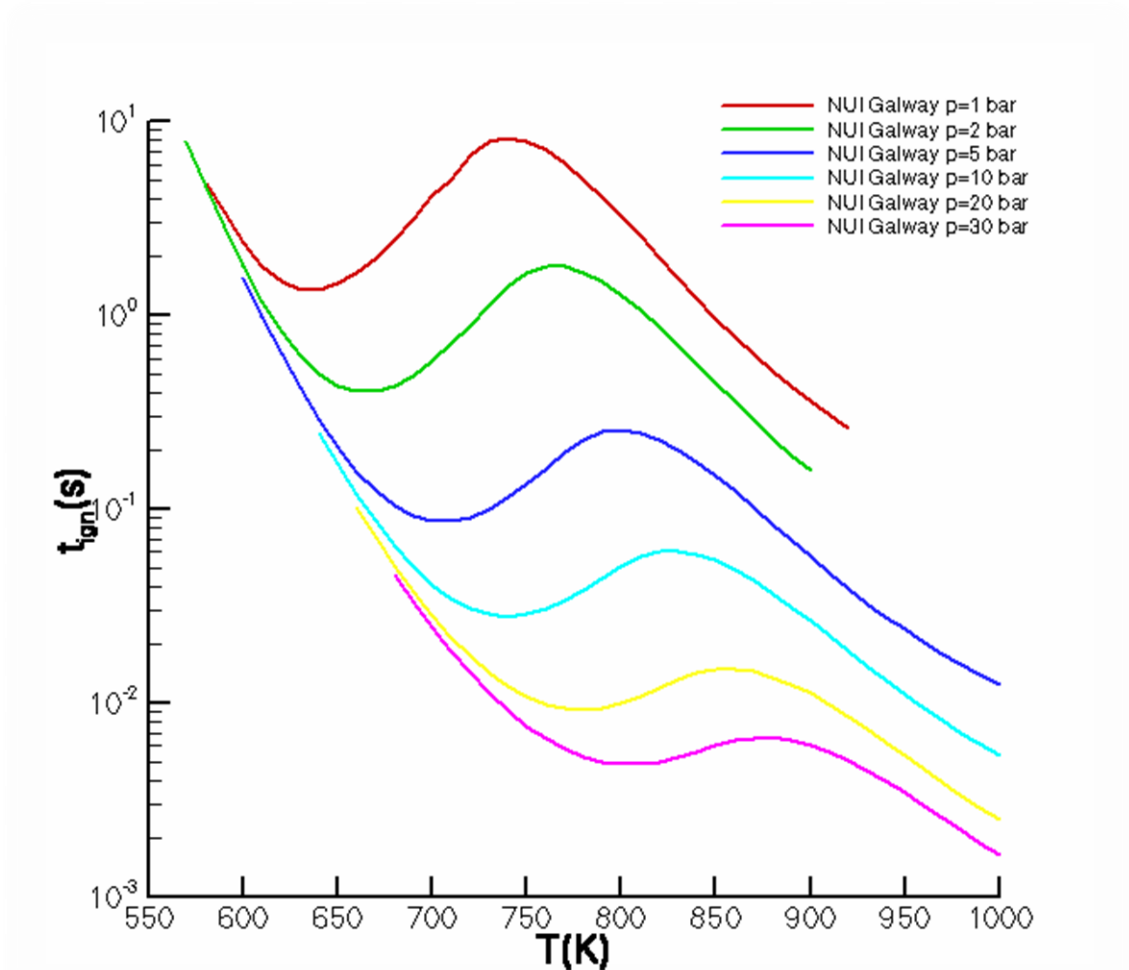


Figura 7.5.10

Por último, en la figura 7.5.10 se muestran diferentes simulaciones numéricas que son tiempos de autoignición, cuyo dosado relativo es igual a la unidad, en función de la temperatura con la que se inicia la combustión. En todas las curvas se ha utilizado como combustible butano mezclado con aire atmosférico y se ha obtenido a partir del programa Cosilab con el mecanismo de la Universidad NUI Galway de Irlanda.

7.6 N-Heptano

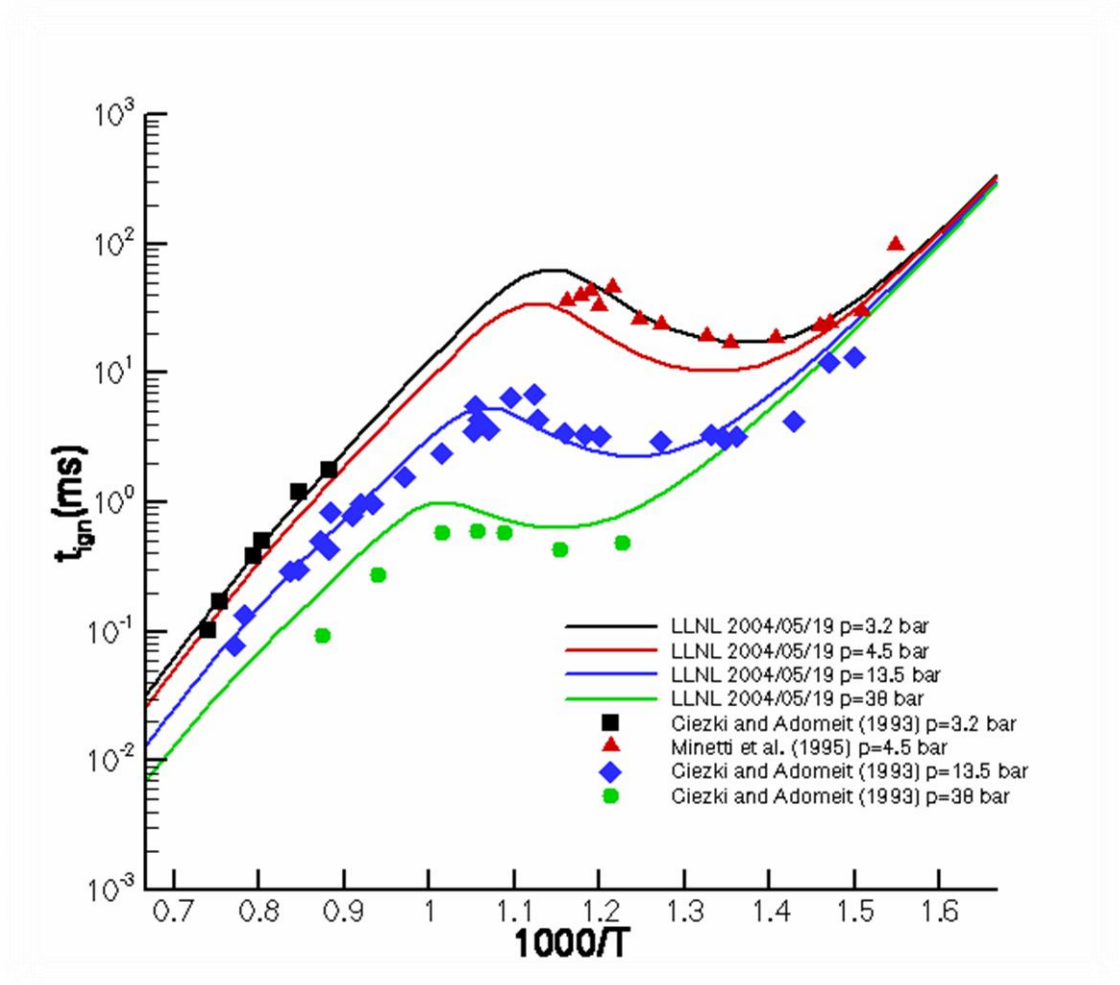


Figura 7.6.1

La gráfica adjunta expone el comportamiento del heptano mezclado con aire en fenómenos de autoignición en el punto estequiométrico a distintas presiones. Para ello se representan datos numéricos, realizados por el autor de este mismo trabajo a partir del mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory con datos experimentales de los autores Ciezki and Adomeit [93] y Minetti et al. [94]

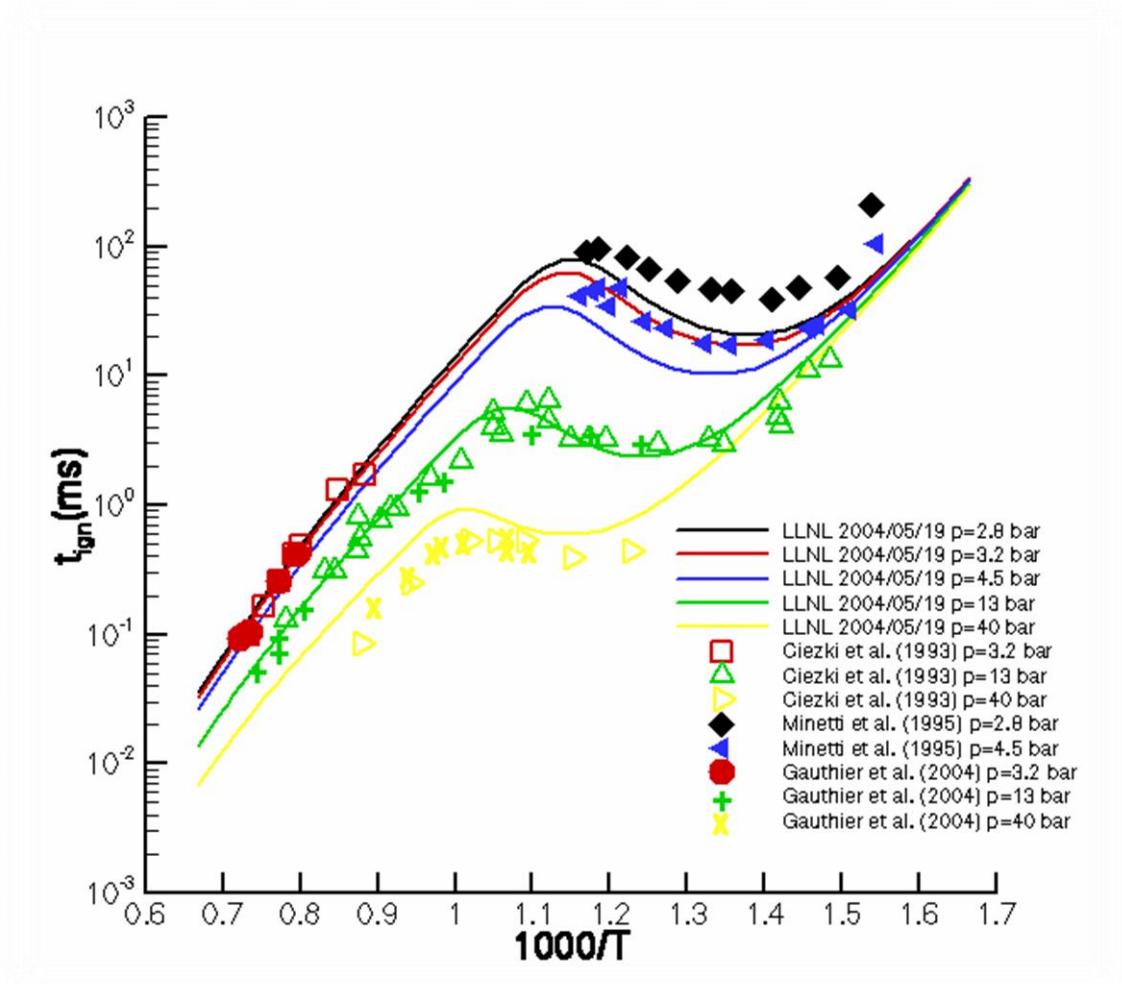


Figura 7.6.2

En la figura 7.6.2 se representa el tiempo de autoignición en función de temperatura inicial, para una mezcla de heptano con aire en el estequiométrico para distintas presiones. Se presentan datos experimentales de Ciezki and Adomeit [95], Minetti et al [96] y Gauthier et al [97] además de datos numéricos hallados con Cosilab por el mecanismo de Lawrence Livermore National Laboratory.

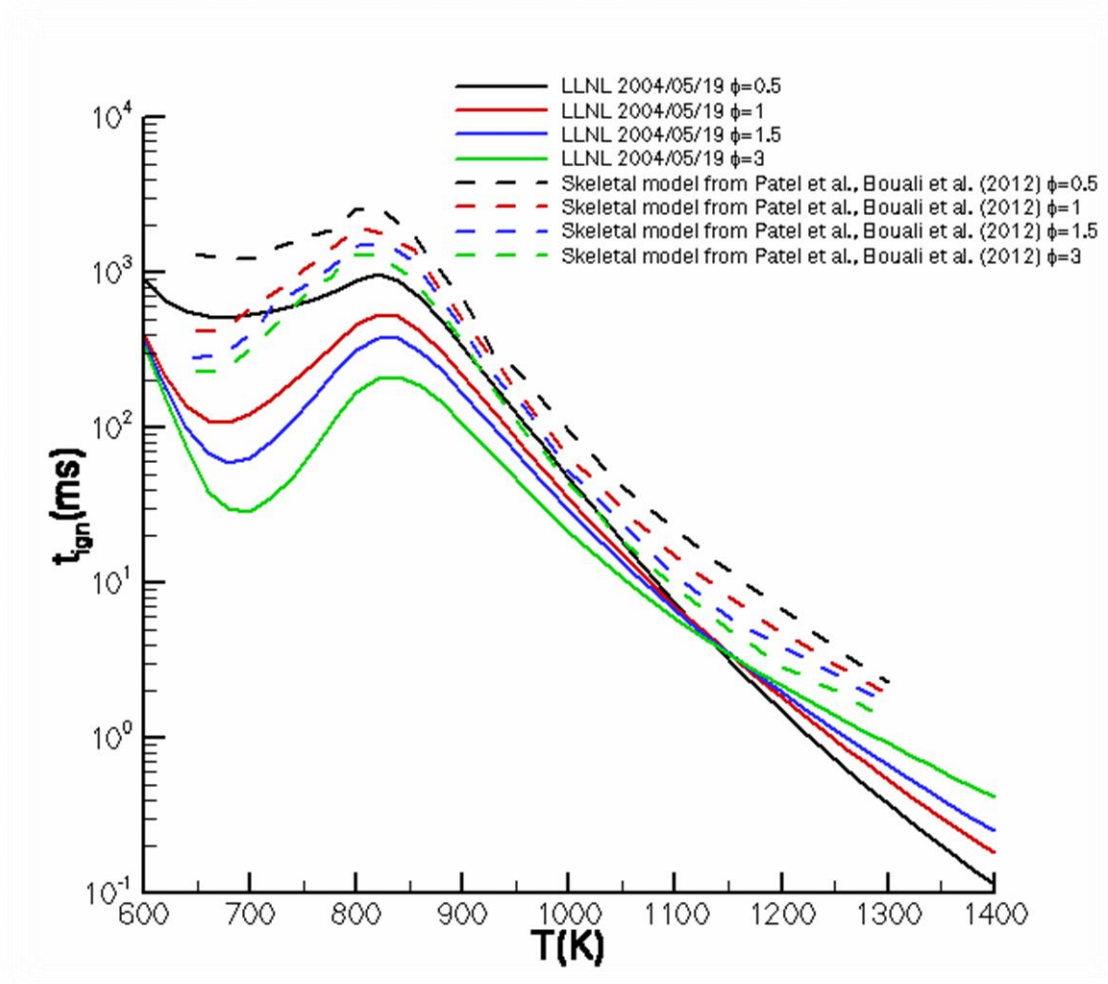


Figura 7.6.3

En la figura adjunta se muestran diferentes resultados obtenidos numéricamente por los autores Bouali et al. [98], con resultados numéricos realizados por el autor de este TFG usando el mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory. Esta gráfica se ha dibujado completamente para una mezcla de heptano con aire a una presión constante de 1 bar donde se modifica el valor del dosado relativo y la temperatura inicial.

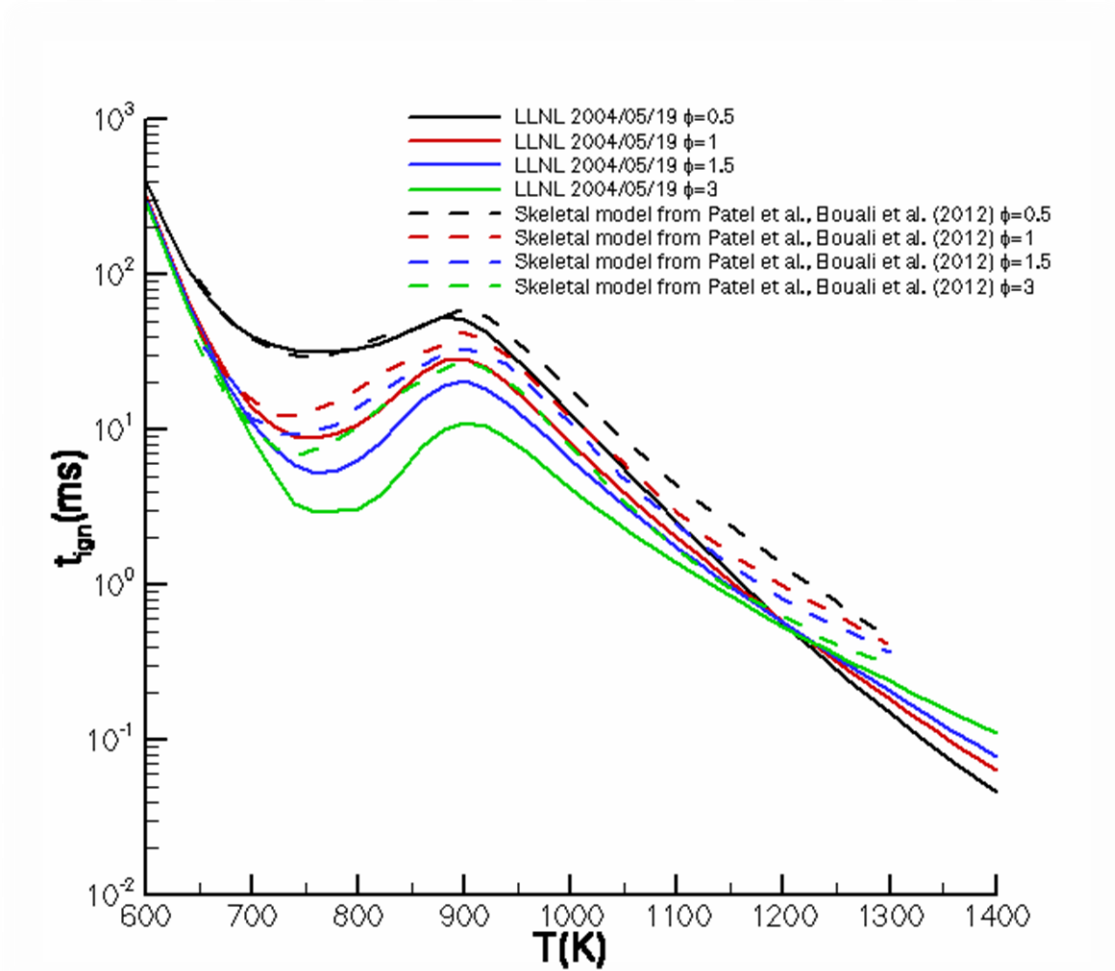


Figura 7.6.4

Como en la anterior gráfica, se muestran sólo simulaciones numéricas de los mismos autores anteriores, que son Bouali et al. [99] y del artífice de esta tesis con la ayuda del mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory. Además, hay que indicar que estos resultados se han programado para una mezcla de heptano con aire a una presión de 5 bar y con un dosado relativo variable.

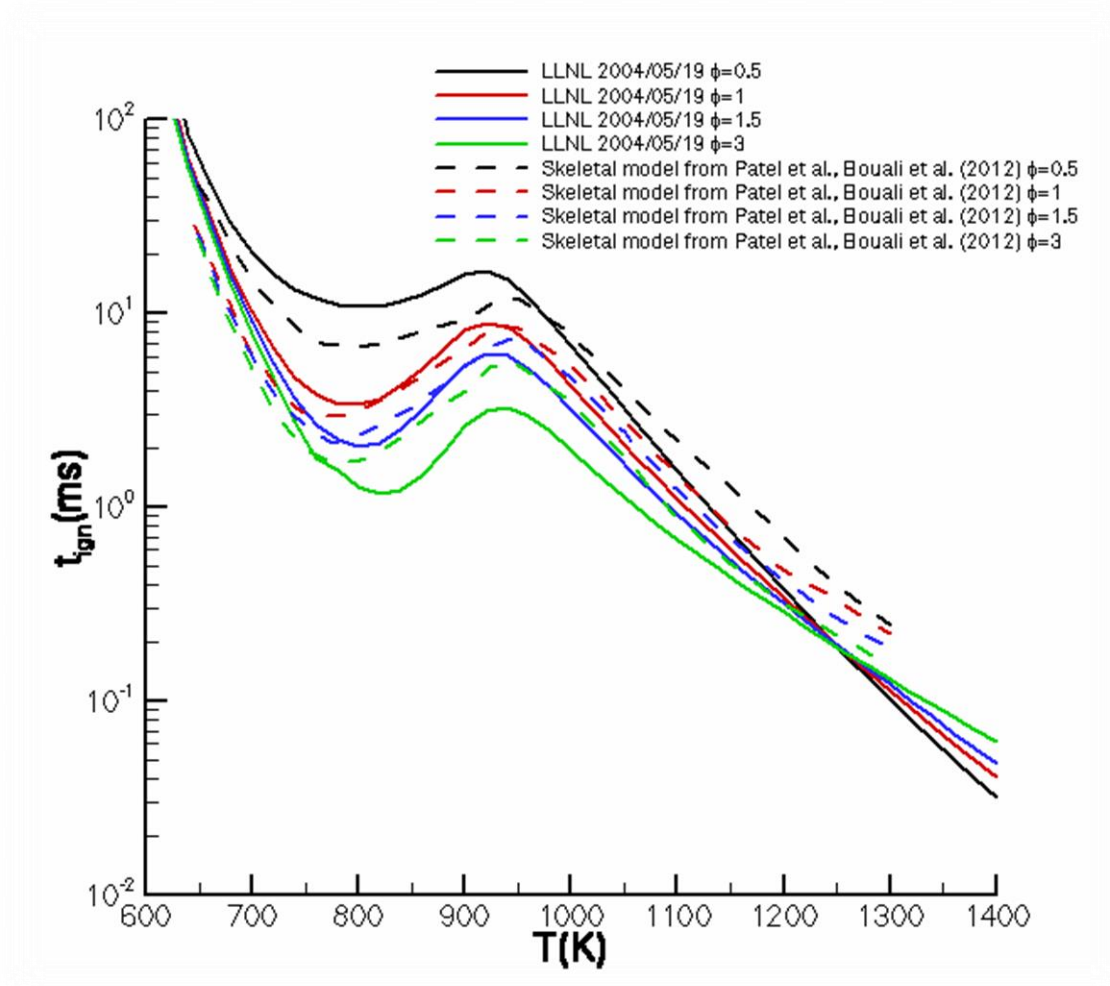


Figura 7.6.5

En la figura 7.6.5 se exponen datos numéricos del autor Bouali et al. [100], y simulaciones numéricas hechas por el programa Cosilab con la ayuda del mecanismo Lawrence Livermore National Laboratory. Para ello, se ha utilizado como combustible heptano con aire atmosférico a una presión de 10 bar, y con distintos dosados relativos.

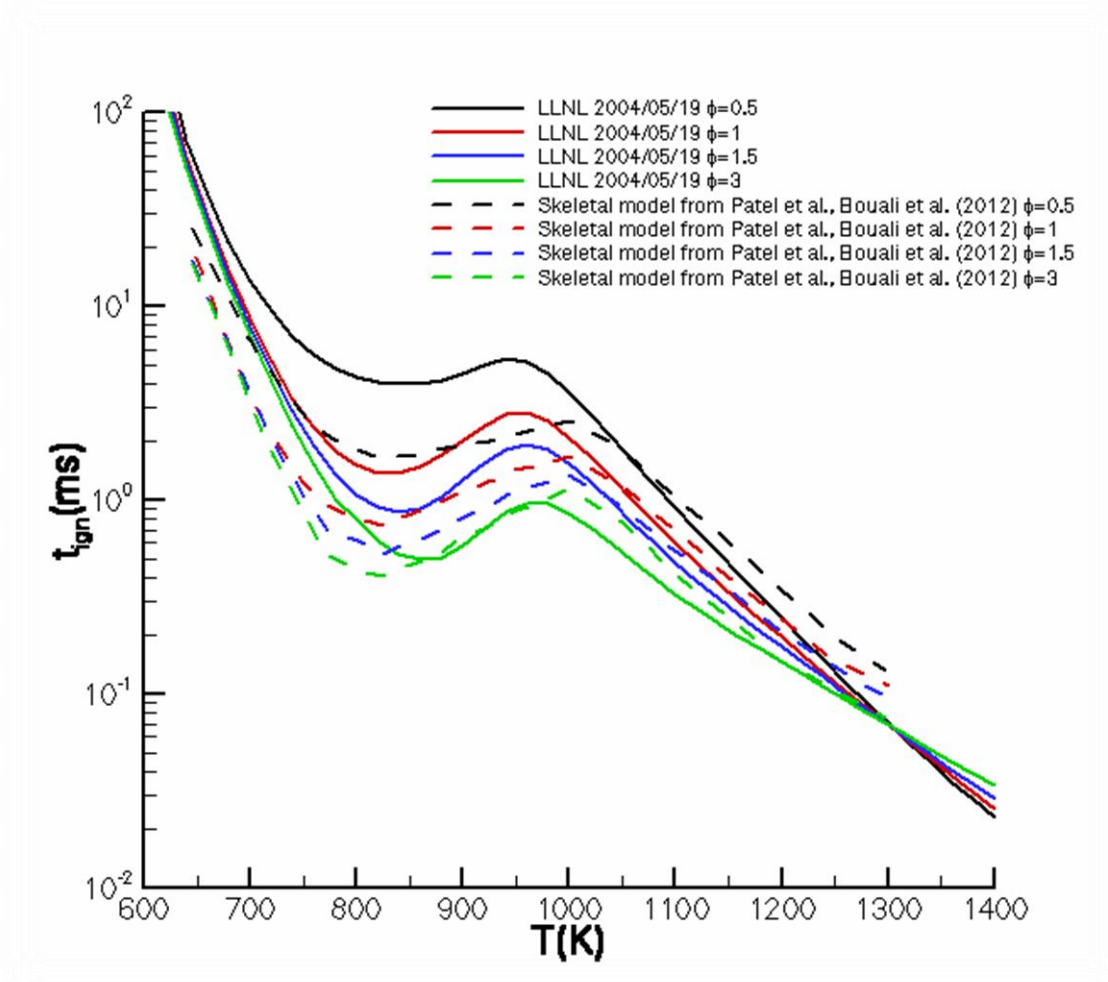


Figura 7.6.6

En la figura adjunta, podemos ver distintos datos numéricos del autor Bouali et al. [101] y simulaciones numéricas calculadas por el mismo autor de esta tesis de investigación, con el programa Cosilab, además de disponer con la ayuda del mecanismo de reacción Lawrence Livermore National Laboratory. Asimismo, cabe mencionar, que todos estos resultados se han calculado para una mezcla de heptano con aire a una presión de 20 bares a distintos dosados relativos.

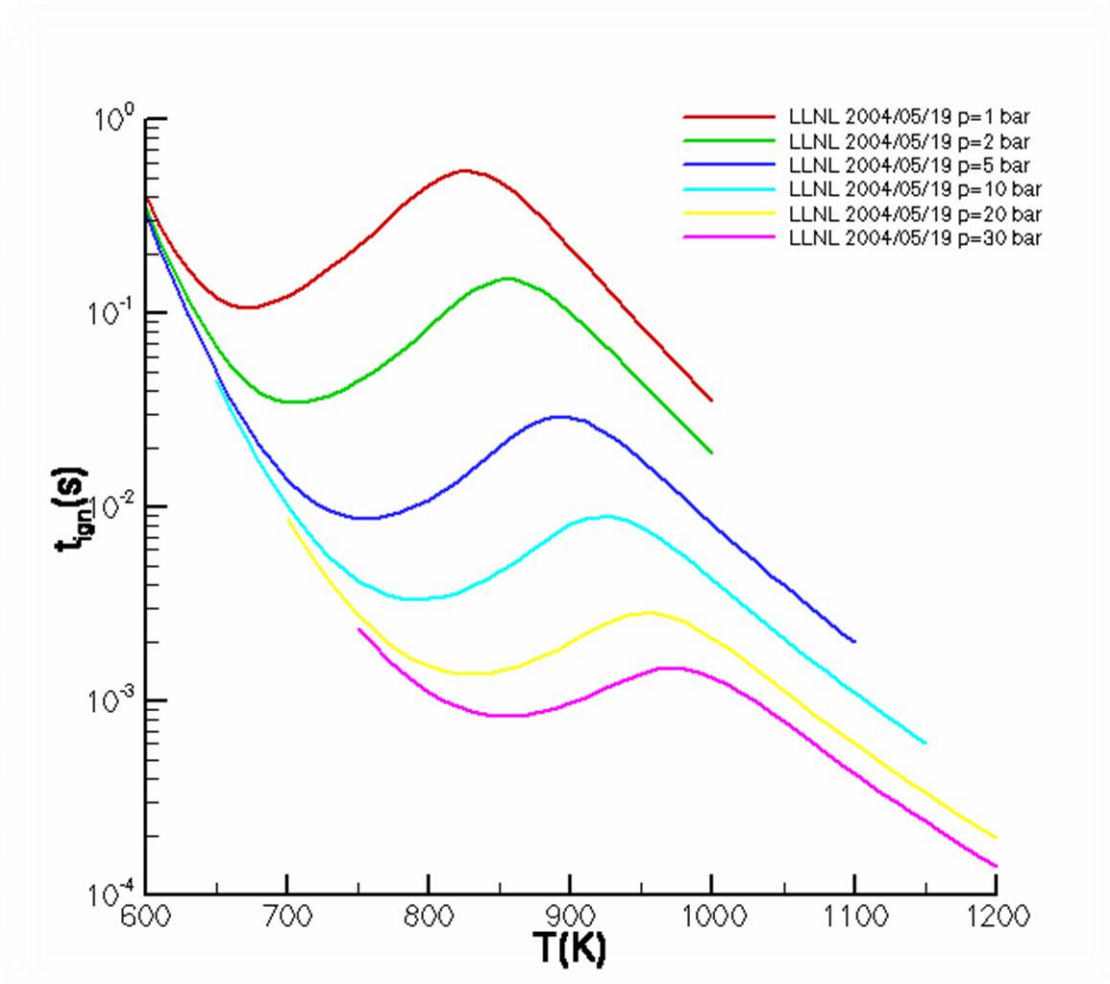


Figura 7.6.7

Por último, en la figura 7.6.7 se pueden observar diferentes simulaciones numéricas que representan tiempos de autoignición para diferentes presiones en función de la temperatura inicial en grados Kelvin con un dosado relativo igual a la unidad. Para la realización de estos cálculos, se ha utilizado como combustible heptano con aire atmosférico, y el programa informático Cosilab con el mecanismo de reacción Lawrence Livermore National Laboratory.

7.7 Conclusiones

Tras el cálculo de todas las simulaciones numéricas, y búsqueda de todos los resultados experimentales en la literatura científica, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Para el metano, podemos fijarnos que todas las simulaciones mostradas representa un comportamiento muy similar con pocas discrepancias en sus resultados. Podemos observar un comportamiento casi lineal, sin la aparición del efecto NTC, provocado por su estructura molecular, ya que solo dispone de un único carbono.
- Para el etano, podemos observar un comportamiento parecido al metano, pero con un cierto cambio en su comportamiento. Podemos ver en las simulaciones a altas presiones un cambio en la tendencia, ya que aparecen zonas con un claro comportamiento curvo, dando a entender que es un combustible muy cercano a ser afectado por el fenómeno NTC. Para la realización de este apartado, ha sido bastante complicado la búsqueda de datos experimentales, debido a las pocas aplicaciones que supone el etano. Además, con el mecanismo de San Diego, cuesta realizar los cálculos pertinentes ya que la ignición sólo se produce con temperaturas elevadas. Por esta razón, es una incógnita saber la causa de las grandes diferencias de valores entre las simulaciones y los datos experimentales, pero puede ser un mal cálculo del autor de los experimentos o la aplicación de distintos métodos para la obtención de esos resultados.
- Con el propano, vemos claramente cómo ocurre el fenómeno NTC, provocando subidas y bajadas de los tiempos de autoignición con el aumento de la temperatura inicial. Esto es causa del número de carbono que posee su fórmula molecular, que son tres. Además, podemos observar discrepancias lógicas entre los resultados experimentales y las simulaciones numéricas, mostrando de esta forma un mismo comportamiento en los dos tipos de resultados. También, se puede observar las discrepancias entre los mecanismos usados para el cálculo de los tiempos de autoignición, que es un efecto lógico debido a la diferencia del número de ecuaciones, elementos, del tipo de datos termodinámicos... en cada mecanismo de reacción.
- Con el butano, tras realizar todos los cálculos pertinentes, observamos que también aparece el fenómeno NTC, siendo coherente este hecho ya que el butano tiene un mayor número de carbonos (cuatro) que el propano. Además, podemos observar la poca discrepancia de resultados en la mayoría de las gráficas entre los resultados experimentales y las simulaciones numéricas, dando a entender que el mecanismo usado en este caso (NUI Galway) es muy detallado y simula muy bien los resultados numéricos respecto a la realidad.
- Por último, con el heptano, tras mirar todas las gráficas expuestas, podemos afirmar que también ocurre el fenómeno NTC, hecho muy coherente ya que su cadena de hidrocarburos es larga (está formado por siete carbonos). Podemos llegar a las mismas conclusiones que las del butano, debido a las pocas discrepancias entre los resultados experimentales y las simulaciones numéricas. Este hecho sucede como consecuencia

del mecanismo utilizado, que es el LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), ya que se consolida como un mecanismo muy detallado, capaz de simular muy bien los resultados con la realidad. Además, hemos incorporado varias gráficas para demostrar la deferencia entre unos mecanismos y otros, que en este caso son los LLNL y el de Pauli et al [102], que es pequeña pero significativa.

Para terminar, podemos argumentar que el fenómeno NTC sólo sucede con hidrocarburos cuyo número de carbonos (n) es mayor que dos. Cuando ocurre este hecho, observamos que parte de una recta decreciente, donde existe un punto de inflexión que provoca que los tiempos de autoignición empiecen a aumentar a medida que aumentamos la temperatura, para que pasados 100K empiece la curva a decrecer de nuevo. Además, tras observar todas las gráficas con detenimiento, observamos que a medida que elegimos combustibles con cadenas más largas de hidrocarburos, los tiempos de autoignición y los intervalos de temperaturas, donde la curva empieza y termina de crecer, son menores, provocando que el cambio de crecimiento sea más brusco. Por ejemplo, en el propano, el cambio de crecimiento se realiza con una curva suave, mientras que para el n -heptano se produce de una manera más brusca.

Además, cabe mencionar que a medida que aumentamos la presión a la que realizamos el experimento, el fenómeno NTC se produce a tiempos de autoignición menores y a temperaturas mayores, dando a entender que la presión es un factor determinante en procesos de autoignición. Cabe mencionar, que a medida que aumentamos el dosado relativo, los tiempos de autoignición son menores. Este hecho tiene como explicación la cantidad de combustible usado en el experimento. Cuanta mayor cantidad de hidrocarburo exista, la mezcla es más rica y, por lo tanto, hay escasez de aire provocando que la combustión sea más ineficiente y tardía.

8. Impacto Socio-económico

El principal objetivo de este trabajo fin de grado es el estudio de diversas características de los hidrocarburos como son las velocidades de propagación de llama o los tiempos de autoignición. Debido a la importancia de estas propiedades, que han sido estudiadas en esta tesis, y como dijimos en la introducción, el papel de los hidrocarburos en la generación de energía es esencial.

Es lógico comentar que tanto la industria, como la economía o la vida cotidiana de cualquier individuo es esencial la existencia de este tipo de combustibles, ya que contribuyen aproximadamente a la mitad de las necesidades energéticas globales, o en ámbitos como la agricultura o transporte su dependencia es total. Por este motivo, indagaremos en las consecuencias tanto económicas como sociales y ambientales que suponen los hidrocarburos.

Como ya sabemos, España es un país muy dependiente de la importación de hidrocarburos debido a la poca producción de los mismos en la Península Ibérica. Esto provoca que la economía española sea bastante vulnerable a los cambios del precio tanto del petróleo como del gas, que pueden producirse como consecuencia de conflictos bélicos o cambios en la demanda de producción en los países donde se exporta. Si a esto, sumamos que cada año aumenta la demanda de petróleo y de gas, este hecho supondrá bastantes complicaciones en un futuro.

La situación en estos últimos años, en el país ibérico es bastante crítica en este ámbito, teniendo en cuenta que importábamos más del 99,6% de los barriles de petróleo que consumíamos diariamente y más de un 99% en el caso del gas. Como consecuencia de esta situación, España depende de un amplio grupo de países para sus importaciones de hidrocarburos, que son principalmente Rusia, Argelia, Nigeria, Libia, Arabia Saudí y México.

A continuación se adjuntan varias tablas que muestran la importancia que poseen las importaciones de energía, petróleo y gas en España:

Posición	País	Importaciones (mil mn €)	%
1	Rusia	3365	12,87
2	Argelia	2918	11,16
3	Nigeria	2321	8,87
4	Libia	1842	7,01
5	Arabia Saudí	1591	6,09
6	México	1583	6,05
7	Italia	1248	4,77
8	Irán	1206	4,61
9	Noruega	1069	4,09
10	Irak	824	3,15
	Subtotal	17971	68,71
	Total	26154	100

Tabla 9.1 Importaciones de Energía, España de enero a octubre de 2005 [103]

Posición	País	2002(%)	2003(%)	2004(%)	2005(%)
1	México	13,8	12,7	13,4	15,1
2	Rusia	14,1	17,2	14,7	13,6
3	Nigeria	9,4	11,1	10,9	11,5
4	Arabia Saudí	12,0	12,2	11,6	11,4
5	Libia	11,5	13,3	12,3	10,5
6	Irán	5,8	7,4	6,4	8,7
7	Noruega	3,9	5,4	6,2	5,1
8	Irak	4,2	2,7	7,7	4,9
9	Argelia	1,9	2,6	3,1	3,3
	Subtotal	76,6	84,6	86,3	84,1
	Resto de países	23,4	15,4	13,7	15,9

Tabla 9.2 Importaciones de petróleo, España % del total desde el 2002 al 2005 [104]

Posición	País	2002(%)	2003(%)	2004(%)	2005(%)
1	Argelia	58,5	57,4	49,8	44,9
2	Nigeria	7,6	16,9	18,0	15,2
3	Qatar	10,0	8,2	14,1	14,2
4	Egipto	-	-	0,3	8,5
5	Noruega	10,8	10,0	8,0	6,5
6	Omán	5,1	2,4	5,0	5,0
7	Libia	2,9	3,1	2,5	2,7
8	Malasia	-	-	0,9	1,0
9	Emiratos Árabes Unidos	1,0	1,6	1,4	1,0
10	Trinidad y Tobago	2,2	0,1	-	0,8
	Subtotal	98,1	99,7	100	99,7
	Resto de países	1,9	0,3	0	0,3

Tabla 9.3 Importaciones de gas natural, España % del total desde 2002 a 2005 [105]

Sin embargo, a partir del año 2013 España ha aumentado un 402,6% su producción de petróleo debido a la entrada en funcionamiento de nuevos pozos, como son los de Montanazo D-5 y Lubina-1 en la costa de Tarragona. Este hecho ha provocado una disminución significativa en las importaciones de petróleo consumido, ahorrándose de esta forma, el estado español, miles de millones de euros.

Además, es interesante comentar que se han hallado múltiples reservas de hidrocarburos en las Islas Canarias, más concretamente en las costas de Fuerteventura y Lanzarote que supondrían un descenso de un 10% en las importaciones de petróleo, convirtiendo a estos yacimientos en un hecho clave para la historia de la Energía en España. Por ello, el ejecutivo español ya ha aprobado las prospecciones en estos territorios, para que de esta forma, sea la empresa española Repsol, la encargada de la prospección de los hidrocarburos.

A continuación se muestra un dibujo que muestra los principales yacimientos de hidrocarburos existentes en territorio español, y si están o no operativos en la actualidad:

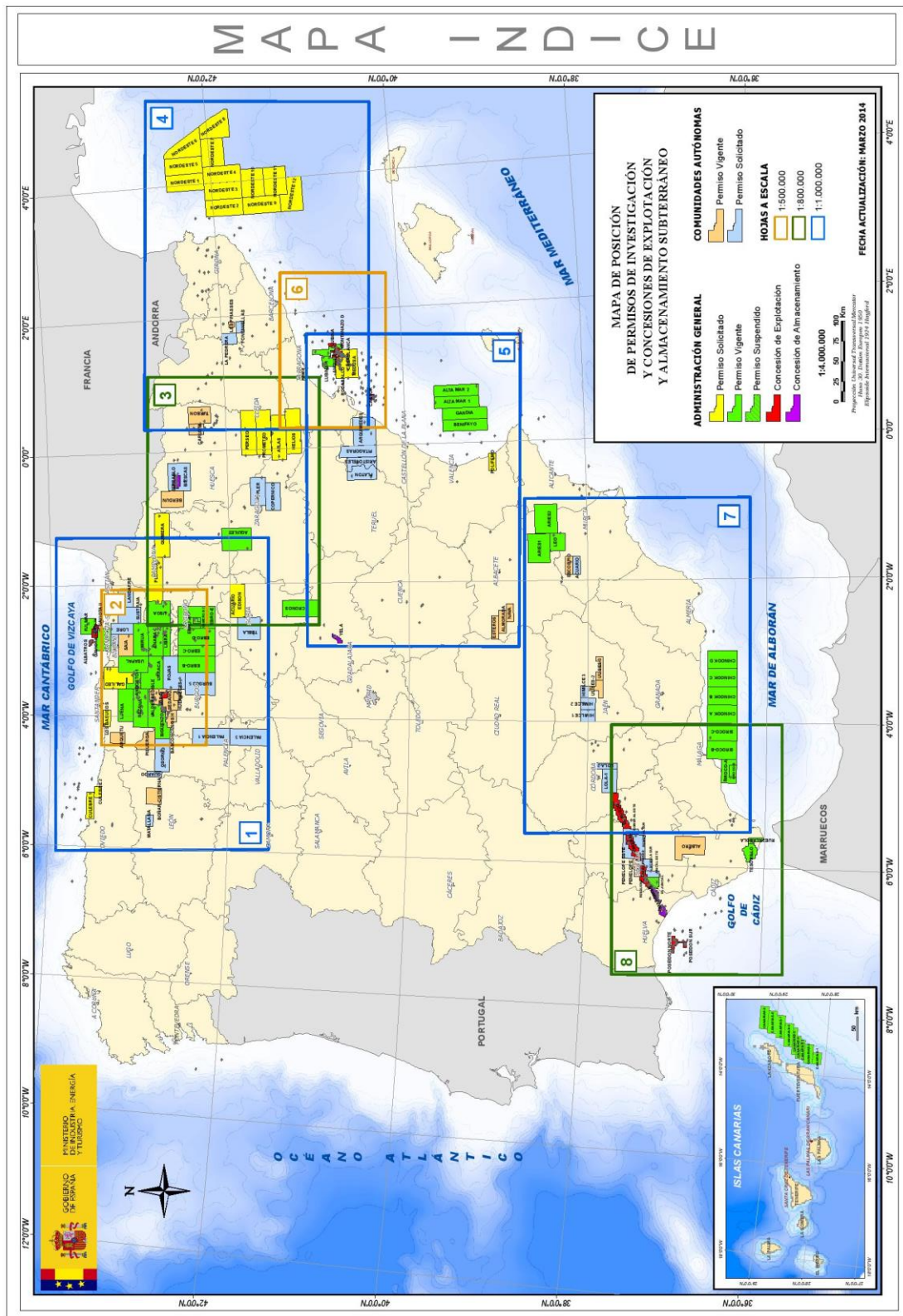


Imagen 8.1 [106]

Está claro que la civilización humana no sería la que es en la actualidad sin la existencia de estos combustibles. Somos dependientes de este tipo de combustibles en todos los ámbitos, como por ejemplo en el transporte como aviones, coches o transporte público, calefacción de residencias o la electricidad siendo necesaria para luz o electrodomésticos. Hemos pasado de una sociedad totalmente rural, con una dependencia energética mínima a otra totalmente diferente donde los aparatos electrónicos son necesarios en la vida de cualquier persona.

Como ya sabemos, los hidrocarburos se usan para el funcionamiento de cualquier motor, ya sea Otto, Diésel, en el caso de automóviles o Brayton en el caso aviones. Además, para la producción de energía eléctrica se realiza con el ciclo Rankine, donde se puede utilizar carbón, petróleo o gas natural en el caso de centrales de ciclo combinado.

Todo esto contrarresta con los perjuicios medioambientales que supone la combustión de estos compuestos. Tras la realización de este trabajo de investigación, sabemos que la combustión de cualquier hidrocarburo emite CO_2 , H_2O , CO , H_2 , NO_x , SO_x , HC_s ... Pero con lo ya calculado anteriormente, sabemos que si reducimos el dosado relativo conseguimos disminuir la emisión de contaminantes, por esta razón se utiliza la recirculación de gases de escape (EGR), para quemar menos combustible y así evitar un exceso de contaminantes.

Entre los efectos principales de estos gases, diferenciamos CO_2 y H_2O , que son gases de efecto invernadero, cuyo principal perjuicio es el aumento de la temperatura de la superficie terrestre, como consecuencia de una mayor concentración de gases, que retienen la radiación solar por el efecto invernadero. El CO es una molécula muy tóxica y contaminante, 4 veces menos potente que el cianuro, por lo que es necesaria su reducción por el bien de la salud pública. Los compuestos NO_x y HC_s provocan un aumento de la capa de ozono y contribuyen al smog fotoquímico, además de ser alergénicos, irritantes y cancerígenos. Asimismo, diferenciamos el SO_x que también es irritante y su principal efecto es la deposición de ácido sulfúrico disuelto en contacto con el agua, provocando fenómenos como la lluvia ácida o la disminución del pH en ríos, lagos, embalses...Por último, cabe mencionar que existe otro contaminante propio de los motores Diésel que son las PM. Sólo en Europa estas partículas provocan unas 200000 muertes al año, y dependiendo de su diámetro son más o menos perjudiciales para la salud.

Si a esto, sumamos los distintos desastres ecológicos que ocurren en todo el mundo, como puede ser el vertido de hidrocarburos en el mar como es el caso del Prestige (el desastre ecológico más importante ocurrido en España) u otros muchos como fue la quema de pozos petrolíferos en Kuwait durante la guerra del Golfo, o las fugas que pueden producirse de estos combustibles, suponiendo un gran desastre ecológico.

Como podemos observar, los efectos negativos de los hidrocarburos son muy notorios, y si sumamos su existencia limitada además de sus elevados precios, el uso de este tipo de compuestos cada vez es menos asequible. Por todas estas razones, se

han investigado nuevas formas de obtención de Energía, como son las energías renovables o la Energía Nuclear.

Tras experimentar por todos los efectos de estos contaminantes, que los estamos sufriendo en la actualidad, y con mayor gravedad en el futuro, se han celebrado distintas conferencias como la de Kyoto o la Montreal para reducir este tipo de partículas.

Como consecuencia de todos estos perjuicios asociados a los hidrocarburos, los grandes países industrializados del mundo están invirtiendo millones de euros en el desarrollo de energías renovables, ya que es el único método de obtención de energía que no emite contaminantes durante el proceso de generación de energía. A continuación se muestra una tabla que refleja esta realidad:

China	54400 millones de €
Alemania	41200 millones de €
EEUU	34000 millones de €
Italia	13900 millones de €
Resto de Europa (Reino Unido, Suiza...)	13400 millones de €
Brasil	7600 millones de €
Canadá	5600 millones de €
España	4900 millones de €
Francia	4000 millones de €
India	4000 millones de €

Tabla 8.4 Millones de € invertidos en energías renovables en el año 2010 [107]

Como podemos observar, el país más contaminante del mundo es el que más invierte en energías limpias, sin embargo, si comparamos Millones de €/Millones de habitantes, podemos decir que Europa está a la cabeza de en investigación de Energías Renovables.

Sin embargo, seguimos siendo muy dependientes de este tipo de combustibles, y desgraciadamente lo seguiremos siendo hasta dentro de muchas décadas.

9. Aplicaciones

Las propiedades estudiadas en este trabajo fin de grado suponen una gran ayuda a la hora de establecer ciertos criterios en campos energéticos o medioambientales. Por ejemplo, se ha estudiado el comportamiento de la temperatura y las fracciones másicas de gases como CO_2 , H_2O , CO , H_2 . Gracias a esta investigación, sabemos que al aumentar el dosado relativo, también lo hace la temperatura, hasta el dosado estequiométrico, y los gases contaminantes, por esta razón, nos interesa funcionar con dosados relativos bajos para producir menos gases contaminantes, aunque el rendimiento del motor disminuya. Por lo tanto, gracias a las gráficas de equilibrio mostradas, podemos establecer criterios para operar entre un rendimiento máximo, y un mínimo de emisiones de partículas contaminantes. Como consecuencia de este hecho, se utilizan métodos como el EGR para conseguir una combustión más limpia.

Además, hemos estudiado las velocidades de propagación de llama para cada combustible, a distintas presiones, en función del dosado relativo para los hidrocarburos metano, etano, propano y butano.

El metano es un compuesto que está presente en el gas natural en más de un 90%, por lo que su estudio es primordial para el uso de este combustible. Por ejemplo el gas natural es el principal combustible que se quema en las centrales de ciclo combinado, o también para el funcionamiento de calefacción, cocina o calentamiento de agua sanitaria, tanto para uso doméstico como para uso industrial.

El etano es un componente esencial en muchos combustibles principalmente en el campo automovilístico.

Otro combustible estudiado es el propano, utilizado ampliamente en calefacción y calentamiento de agua caliente sanitaria tanto en residencias como en fábricas, aunque también es usado por sectores como el automovilístico.

Por último, el gas butano comercial está constituido por un 60% aproximadamente del gas butano normal, y sus aplicaciones principales son calefacción y cocina de en edificios domésticos, ya que no es asequible el consumo de éste en grandes cantidades debido a sus limitaciones en transporte y almacenaje.

Con las velocidades de propagación de llama podemos establecer determinados criterios sobre qué combustible utilizar en cada aplicación según el dosado relativo, la presión y la temperatura inicial. La velocidad de propagación de llama está relacionado con el poder calorífico del combustible y la potencia que puede transmitir a un motor, por estos motivos es importante saber qué combustible y qué dosado relativo manejar para un determinado uso.

Por último, los tiempos de autoignición son primordiales en determinados ámbitos como puede ser el funcionamiento de los motores de combustión interna, que operan con el ciclo Diésel, sobretodo en campos como el automovilístico, o con ciclo Otto, así como en aplicaciones relacionados con la seguridad. Como hemos estudiado tiempos de autoignición en función de las temperaturas de origen, gracias a este proyecto podemos calcular la temperatura inicial, presiones y dosados relativos óptimos para un uso determinado, ya sea para la producción de energía eléctrica o para el transporte de mercancías o personas.

11. Presupuesto

Para la realización de este proyecto, al ser un trabajo de fin de grado científico, es complicado realizar un presupuesto, ya que toda la investigación se realiza por ordenador. Aun así, se establecerá con detalle cada uno de los gastos que se han realizado si este proyecto se le ordena, su realización, a una empresa. Si suponemos que este proyecto se debe realizar en un cuatrimestre como se establece en el programa de la universidad, los costes son los siguientes:

Herramienta	Coste	Amortización	Coste total
Contratación del Ingeniero en investigación	71 €/hora de media		45440,00€
Ordenador Portátil	799€	$\frac{4 \text{ (meses útiles)}}{36 \text{ (meses totales)}} \times 799€$	88,78€
Licencia Microsoft Office	150€/año	$\frac{4 \text{ (meses útiles)}}{12 \text{ (meses totales)}} \times 150€$	50,00€
Licencia Cosilab	1316€/año	$\frac{4 \text{ (meses útiles)}}{12 \text{ (meses totales)}} \times 1316€$	438,67€
Tarifa Internet	36,18€/mes		144.72€
Licencia Tecplot	900€ + 250€/año de mantenimiento	$\frac{4 \text{ (meses útiles)}}{12 \text{ (meses totales)}} \times 250€$	983,34€
			TOTAL
			47145,51€

Para el cálculo del sueldo del Ingeniero se ha consultado una base de datos del gobierno del país vasco y en el apartado “Honorarios en el ejercicio libre de la profesión” se ha escogido el precio medio del año 2013 [108]. Se ha establecido como horas trabajadas 8 al día, de lunes a viernes.

El precio de la licencia de Microsoft Office, se ha obtenido a partir de la página web oficial en la empresa Microsoft, y se ha escogido la licencia para pequeñas empresas con una suscripción de un año [109].

Para el precio de la conexión a Internet, se ha utilizado el establecido por la empresa Movistar [110].

El precio de las licencias de los programas Tecplot y Cosilab son los mostrados en la tabla. Para Cosilab hay un precio por año, mientras que para Tecplot, hay un precio fijo más otro de mantenimiento por año.

Para calcular el precio del ordenador, hemos supuesto un tiempo de amortización de 3 años, y el precio se ha obtenido de la página web de la empresa alemana Media Markt [111].

12. Referencias

1. Artinaid, Arte en tecnología a tu servicio, Carbon Mineral; Guillermo Estafani 2013, disponible en: <http://www.artinaid.com/2013/04/carbon-mineral/>
2. Erickson, Jon (1992). El Efecto Invernadero. El desastre de mañana, hoy, p. 43-44. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana de España S.A. ISBN 84-7615-789-4.
3. IPCC AR4 WG1 (2007), Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; and Miller, H.L., ed., Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribuciones del Grupo I de trabajo al Cuarto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático., Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-88009-1 (pb: ISBN 978-0-521-70596-7)
4. BARQUÍN, Julián. Energía: técnica, economía y sociedad. Madrid: Universidad Pontificia de Comillas, 2004. 294 p. ISBN 84-8468-8134-3
5. Energy systems and sustainability. Edited by Godfrey Boyle, Bob Everett and Janet Ramage. Repr. Oxford: Oxford University Press, 2004. XVII, 619 p. ISBN 0199261792
6. Francis W. Sears, Electricidad y magnetismo, Editorial Aguilar, Madrid (España), 1958, pp. 142-155.
7. Martínez Merino, Juan Luis (2008). Instrumentos económicos para la protección del medio ambiente. Editorial Dykinson. ISBN 9788498491760.
8. BROWN THEODORE L. et al. Química: La ciencia central. (Novena Edición), Editorial Pearson Educación, México, 2004
9. P.W. ATKINS. Físicoquímica. Omega, Barcelona, 1999. (P.W. ATKINS, J. DE PAULA. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8th Ed, 2006).
10. UC San Diego, The San Diego mechanism, disponible en: <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
11. Nogueira Goriba, José Ignacio. Motores Térmicos: Contaminación parte 1(MIF). Universidad Carlos III de Madrid.
12. UC San Diego, The San Diego mechanism, disponible en: <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
13. Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriyarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
14. NUI Galway, Combustion Chemistry Center, disponible en: <http://c3.nuigalway.ie/butane.html>
15. Andrews, G. E., AND Bradley, D., Combust. Flame 19:275-288 (1972)
16. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
17. M.I. Hassan, K.T. Aung, G.M. Faeth, Combust. Flame 115 (1998) 539-550.
18. Hu EJ, Huang ZH, He JJ, Jin C, Zheng JJ. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames. Int J Hydrogen Energy 2009;34(11):4876-88.
19. Law, C.K., Zhu, D.L., and Yu, G., Twenty-First Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, p. 1419

20. W. Lowry, J. de Vries, M. Krejci, E. Peterson, Z. Serinyel, W. Metcalfe, H. Curran, G. Bourque, *J. Eng. Gas Turbines Power* 133 (9) (2011) 091501.
21. O. Park, P.S. Veloo, N. Liu, F.N. Egolfopoulos, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 887–894.
22. C. Rozenchan, D.L. Zhu, C.K. Law, S.D. Tse, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1461- 1469.
23. Tanoue K, Goto S, Shimada F, Hamatake T. Effects of hydrogen addition on stretched premixed laminar methane flames. *Trans Jpn Soc Mech Eng Part B* 2003; 69(677):162–8.
24. Taylor, S.C., Ph.D. thesis, University of Leeds, Leeds, 1991.
25. Yamaoka, I., and Tsuji, H., Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, p. 1883
26. Yu G, Law CK, Wu CK. Laminar flame speeds of hydrocarbon air mixtures with hydrogen addition. *Combust Flame* 1986; 63(3):339–47.
27. M.I. Hassan, K.T. Aung, G.M. Faeth, *Combust. Flame* 115 (1998) 539–550.
28. O. Park, P.S. Veloo, N. Liu, F.N. Egolfopoulos, *Proc. Combust. Inst.* 33 (2011) 887–894.
29. C. Rozenchan, D.L. Zhu, C.K. Law, S.D. Tse, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1461-1469.
30. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (Inter-national) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
31. X.J. Gu, M.Z. Haq, M. Lawes, R. Woolley, *Combust. Flame* 121 (2000) 41–58.
32. H. Kobayashi, T. Nakashima, T. Tamura, K. Maruta, T. Niioka, *Combust. Flame* 108 (1997) 104–117.
33. C. Rozenchan, D.L. Zhu, C.K. Law, S.D. Tse, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 1461-1469.
34. Gu, X.J., Haqa, M., Lawes, M., and Woolley, R., 2000, "Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane-Air Mixtures", *Combustion and Flame*, Vol. 121, No. 1-2, pp. 41-58.
35. Rozenchan, G., Zhu, D., Law, C.K. and Tse, S.D., 2002, "Outward Propagation, Burning Velocities, and Chemical Effects of Methane Flames up to 60 Atm", *Twenty Ninth Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, No. 2, pp. 1461-1469.
36. Williams, F. A., 2005, "San Diego mechanism 2005/12/01". <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
37. Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner Jr, W., Lissianski, V. and Qin, V.Z., 1999, "GRI-Mech 3.0. Technical Report", Gas Research Institute.
38. G.J. Gibbs, H.F. Calcote, Effect of molecular structure on burning velocity, *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 226–237.
39. M.I. Hassan, K.T. Aung, O.C. Kwon, G.M. Faeth, Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures, *J. Propul. Power* 14 (1998) 479–488.
40. Alexander A. Konnov, Igor V. Dyakov, Jacques De Ruyck, Measurement of adiabatic burning velocity in ethane–oxygen–nitrogen and in ethane–oxygen–argon mixtures *Experimental Thermal and Fluid Science* 27 (2003) 379–384
41. A. van Maaren, One-step chemical reaction parameters for premixed laminar flames, Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 1994.
42. L.K. Tseng, M.A. Ismail, G.M. Faeth, Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon/air flames, *Combust. Flame* 95 (1993) 410–426.

43. C.M. Vagelopoulos, F.N. Egolfopoulos, Direct experimental determination of laminar flame speeds, in: Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998, pp. 513–519.
44. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
45. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
46. G. Jomaas, X. Zheng, D.L. Zhu, C.K. Law, Proc. Combust. Inst. 30 (2005) 193–200.
47. S. Jerzembeck, N. Petersa, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation, Combustion and Flame 156 (2009) 292–301
48. Babkin VS, Kononenko YG. Equations for determining normal flame velocity in a constant-volume spherical bomb. Combust, Explosion Shock waves, Translated from Fizika Goreniya i Vzryva 1967;3(2):268–75.
49. Law CK, Sung CJ. Structure, aerodynamics, and geometry of premixed flamelets. Progr Energy Combust Sci 2000; 26:459–505.
50. Manton J, Von Elbe G, Lewis B. Burning-velocity measurements in a spherical vessel with central ignition. 4th Symposium (international) on combustion. Baltimore: The Williams & Wilkins Co; 1953.
51. Metghalchi M, Keck JC. Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolene at high pressure and temperature. Combust Flame 1982; 48:191–210.
52. Zhou M, Garner CP. Brief communication: direct measurements of burning velocity of propane-air using particle image velocimetry. Combust Flame 1996; 106:363–7.
53. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
54. Hassan MI, Aung KT, Kwon OC, Faeth GM. Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures. J Propulsion Power 1998; 14(4):479–89.
55. A.S. Huzayyin, H.A. Moneib, M.S. Shehatta, A.M.A. Attia, Laminar burning velocity and explosion index of LPG–air and propane–air mixtures, Fuel 87 (2008) 39–57
56. Jomaas G, Zheng XL, Zhu DL, Law CK. Experimental determination of counterflow ignition temperatures and laminar flame speeds of C2–C3 hydrocarbons at atmospheric and elevated pressures. Proc Combust Inst 2005; 30:193–200.
57. Egolfopoulos, F.N., Zhu, D.L., Law, C.K., Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, pp. 471-478, 1990.
58. G. Jomaas, X. Zheng, D.L. Zhu, C.K. Law, Proc. Combust. Inst. 30 (2005) 193–200.
59. S. Jerzembeck, N. Petersa, P. Pepiot-Desjardins, H. Pitsch, Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation, Combustion and Flame 156 (2009) 292–301
60. K. J. Bosschaart, L. P. H. de Goey, J. M. Burgers, Comb. Flame 136 (2004) 261-269.
61. S.G. Davis, C.K. Law, Combust. Sci. Technol. 140 (1998) 427–449.
62. G. Gibbs, H. Calcote, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 226 - 237.

63. D. Razus, D.Oancea, V.Brinzea, M.Mitu and V.Munteanu, Experimental and computational study of flame propagation in propane-,n-butane- and liquefied petroleum gas-air mixtures
64. E. Sher, N. Ozdor, Comb. Flame 89 (1992) 214-220.
65. Van Maaren A, Thung DS, de Goey LPH. Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures. Combust Sci Technol 1994; 96:327-44.
66. Lawrence Livermore National Laboratory, physical and life sciences directorate, n-heptane reduced mechanism, disponible en: https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-nc7h16_reduced_mechanism
67. C.J. Goy, A.J. Moran, G.O. Thomas, ASME Paper 2001-GT-0051, 2001.
68. J. de Vries, E.L. Petersen, Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions, Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 3163–3171.
69. F. Buda, R. Bounaceur, V. Warth, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Combust. Flame 142 (2005) 170–186.
70. J. de Vries, E.L. Petersen *, Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions, Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 3163–3171
71. J. de Vries, E.L. Petersen *, Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions, Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 3163–3171
72. H.J. Curran, P. Gaffuri, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, Combust. Flame 129 (2002) 253–280.
73. J. de Vries, E.L. Petersen *, Autoignition of methane-based fuel blends under gas turbine conditions, Proceedings of the Combustion Institute 31 (2007) 3163–3171
74. J.-C. Dechoux, S. Antonik, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C 278 (1974) 101–104.
75. S.M. Gallagher, H.J. Curran, W.K. Metcalfe, D. Healy, J.M. Simmie, G. Bourque, Combust. Flame 153 (2008) 316–333.
76. S.M. Gallagher, H.J. Curran, W.K. Metcalfe, D. Healy, J.M. Simmie, G. Bourque, Combust. Flame 153 (2008) 316–333.
77. S.M. Gallagher, H.J. Curran, W.K. Metcalfe, D. Healy, J.M. Simmie, G. Bourque, Combust. Flame 153 (2008) 316–333.
78. S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darmeveil, H.B. Levinsky, Ignition properties of n-butane and iso-butane in a rapid compression machine, Combustion and Flame 157 (2010) 240–245
79. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, Combustion and Flame 157 (2010) 1526–1539
80. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, Combustion and Flame 157 (2010) 1526–1539
81. S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darmeveil, H.B. Levinsky, Combust. Flame 157 (2010) 240–245.

82. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
83. R. Minetti, M. Ribaucour, M. Carlier, C. Fittschen, L.R. Sochet, *Combust. Flame* 96 (1994) 201–211.
84. J.F. Griffiths, P.A. Halford-Maw, D.J. Rose, *Combust. Flame* 95 (1993) 291–306.
85. S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darmeveil, H.B. Levinsky, *Combust. Flame* 157 (2010) 240–245.
86. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
87. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
88. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
89. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
90. S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darmeveil, H.B. Levinsky, *Combust. Flame* 157 (2010) 240–245.
91. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran, n-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations, *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526–1539
92. S. Gersen, A.V. Mokhov, J.H. Darmeveil, H.B. Levinsky, *Combust. Flame* 157 (2010) 240–245.
93. Ciezki H.K. and Adomeit G., *Combustion and Flame* 93:421-433 (1993).
94. Minetti R., Carlier M., Ribaucour M., Therssen E., and Sochet L.R., *Combustion and Flame* 102:298-309 (1995).
95. H.K. Ciezki, G. Adomeit, *Combust. Flame* 93 (1993) 421–433.
96. R. Minetti, M. Carlier, M. Ribaucour, E. Therssen, L.R. Sochet, *Combust. Flame* 102 (1995) 298–309.
97. B.M. Gauthier, D.F. Davidson, R.K. Hanson, *Combust. Flame* 139 (2004) 300–311.
98. Zakaria Bouali, Cecile Pera, Julien Reveillon, Numerical analysis of the influence of two-phase flow mass and heat transfer on n-heptane autoignition, *Combustion and Flame* 159 (2012) 2056–2068
99. Zakaria Bouali, Cecile Pera, Julien Reveillon, Numerical analysis of the influence of two-phase flow mass and heat transfer on n-heptane autoignition, *Combustion and Flame* 159 (2012) 2056–2068
100. Zakaria Bouali, Cecile Pera, Julien Reveillon, Numerical analysis of the influence of two-phase flow mass and heat transfer on n-heptane autoignition, *Combustion and Flame* 159 (2012) 2056–2068

101. Zakaria Bouali, Cecile Pera, Julien Reveillon, Numerical analysis of the influence of two-phase flow mass and heat transfer on n-heptane autoignition, *Combustion and Flame* 159 (2012) 2056–2068
102. A. Patel, S.C. Kong, R.D. Reitz, SAE Paper 2004-01-0558
103. Real Instituto Elcano, La dependencia energética y los intereses de España; Paul Isbell; ARI Nº32-2006-3.3. Disponible en:
http://www.realinstitutoelcano.org/wps/portal/rielcano/Imprimir?WCM_GLOBAL_CO NTEXT=/elcano/Elcano_es/Zonas_es/ARI%2032-2006
104. Real Instituto Elcano, La dependencia energética y los intereses de España; Paul Isbell; ARI Nº32-2006-3.3. Disponible en:
http://www.realinstitutoelcano.org/wps/portal/rielcano/Imprimir?WCM_GLOBAL_CO NTEXT=/elcano/Elcano_es/Zonas_es/ARI%2032-2006
105. Real Instituto Elcano, La dependencia energética y los intereses de España; Paul Isbell; ARI Nº32-2006-3.3. Disponible en:
http://www.realinstitutoelcano.org/wps/portal/rielcano/Imprimir?WCM_GLOBAL_CO NTEXT=/elcano/Elcano_es/Zonas_es/ARI%2032-2006
106. Gobierno de España, Ministerio de Industria, Energía y Turismo, Secretaría de estado de Energía, El Petróleo, Mapa de posición de sondeos, permisos y concesiones, 2014, disponible en:
<http://www6.mityc.es/aplicaciones/energia/hidrocarburos/petroleo/exploracion2014/mapas/inicio.html>
107. Los 10 países que más invierten en energías renovables; David Montolio 4/4/2011. Disponible en: <http://www.veoverde.com/2011/04/los-10-paises-que-mas-invierten-en-energias-renovables/>
108. Encuesta de salarios y de Actividad Profesional 2012-2013; Colegios Oficiales de Ingenieros Industriales de Álava, Bizkaia, Gipuzkoa y Navarra; disponible en:
http://www.coiig.com/COIIG/dmdocuments/Profesional/encuesta%20salarios/encuesta_salarios_2013_v0.pdf
109. Disponible en: http://www.microsoftstore.com/store/mseea/es_ES/pdp/Office-365-Peque%C3%B1a-Empresa-Premium/productID.274819200
110. Disponible en: <http://www.movistar.es/empresas/para-tu-oficina/conectividad-internet/ficha/empresas-fibra-optica?pid=PY-home-ven1>
111. Disponible en: <http://tiendas.mediamarkt.es/p/ordenador-portatil-acer-aspire-e1-772g-i5-4200m-8gb-ram-nvidia-geforce-2gb-1225478>