

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Nuevo método experimental para la determinación de
condiciones de ignición**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

J. M. Storch de Gracia

Madrid, 2015

BIBLIOTECA UCM



5300125429

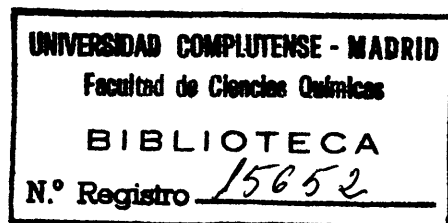


INUEVO METODO EXPERIMENTAL PARA
LA DETERMINACION DE CONDICIONES
DE IGNICION

TESIS DOCTORAL

por

JOSE MARIA STORCH DE GRACIA Y ASENSIO



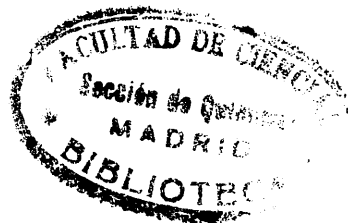
Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID 1970

STORCH DE GRACIA Y ASENSIO

LX
FERTES



ENTRE CIELO Y TIERRA



TODA TINIEBLA PUEDE ILUMINARSE:

- 1.- *Lo desconocido es cognoscible.*
- 2.- *Progreso por tanteo y error.*
- 3.- *La medida y la teoría son inseparables.*
- 4.- *La analogía da inspiración.*
- 5.- *Nuevas verdades conectan con viejas verdades.*
- 6.- *Complementariedad evita contradicción.*
- 7.- *Las grandes consecuencias surgen de pequeñas causas.*

J.A. WHEELER: "SIETE ORÁCULOS: ayuda en la búsqueda de la Verdad" (1).

..... que los fenómenos de oxidación viva integran un campo en el que el investigador no corre el riesgo de enfrentarse con la monotonía la diversidad de los fenómenos, que lo hacen un tanto enigmático, impulsan a todo cerebro lúcido a una estimación justa de la limitación de sus medios y a una admiración grande por la comunidad científica que contribuye a la obra, inmensa y siempre inconclusa, del descubrimiento.

A. VAN TIGGELEN (91).

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo de investigación se ha realizado en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona. Ha sido dirigido por el Catedrático y Director del citado Departamento Dr. D. José Costa López, al que agradezco sinceramente la orientación, el estímulo y la ayuda que, en todo momento, me ha dispensado.

Es de justicia agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia las becas de Iniciación a la Investigación y del Plan para Formación de Personal Investigador que me otorgó y la ayuda económica para la adquisición de todo el material que necesité para realizar mi trabajo.

También debo hacer constar mi reconocimiento a diferentes personas y departamentos de las Universidades de Barcelona y Madrid, porque han facilitado mi trabajo con multitud de grandes y pequeñas colaboraciones. Es de destacar aquí la orientación recibida del Dr. D. Enrique Costa Novella, Catedrático y Director del Departamento de Química Técnica de la Universidad de Madrid.

Finalmente, quiero tener un recuerdo agradecido a todas aquellas personas e instituciones que han contribuido a mi formación. Para mis padres que, con su guía y ejemplo me han educado en el aprecio del trabajo y de la búsqueda de la verdad. Para mis maestros, que han ido configurando mi mente a lo largo de más de veinte años. Para las Universidades de Madrid y Barcelona, en que he realizado mi formación universitaria.

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCION	9
2.1. Introducción histórica	9
2.2. Las reacciones explosivas. Deflagración, detonación e ignición	10
2.3. Reacciones en cadena	13
2.4. Ignición por reacciones en cadena e ignición térmica ...	17
2.5. Diagrama presión-temperatura de las mezclas gaseosas explosivas	18
2.5.1. Comportamiento general: zonas de deflagración estable, ignición en cadena e ignición térmica. Presiones límite	20
2.5.2. Fenómenos particulares: zonas de llamas frías y de inversión del coeficiente de temperatura	23
2.5.3. Reacciones explosivas en el sistema $H_2 + O_2$	27
2.5.4. Reacciones explosivas en el sistema $CH_4 + O_2$	28
2.5.5. Reacciones explosivas en los sistemas formados por los hidrocarburos superiores y otros compuestos orgánicos con O_2	31
2.6. Ignición térmica: mecanismo y condiciones	34
2.7. Temperatura de ignición rápida	44
2.8. Influencia de la presión y de la temperatura iniciales sobre el lapso de ignición	45
2.9. Influencia de la concentración de combustible sobre la ignición térmica: límites de ignición	47
2.10. Influencia de las sustancias ajenas a la mezcla combustible-comburente sobre las condiciones de ignición	49
2.10.1. Activadores	52
2.10.2. Inhibidores	52
2.10.3. Sustancias de doble acción	54

2.10.4. Substancias inertes	56
2.10.5. La pared	57
2.11. Interés práctico de la determinación de las condiciones de ignición	59
2.12. Determinación experimental de las condiciones de ignición	60
2.12.1. El método de tubos concéntricos	62
2.12.2. El método de la gota	65
2.12.3. El método del pirómetro	65
2.12.4. El método de la máquina de compresión súbita ...	66
2.12.5. El método del tubo de ondas de choque	68
2.12.6. Dominios de utilización de los métodos descritos	70
2.13. El método propuesto en el presente trabajo	70
2.14. Alcance de la presente investigación	75
3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	77
3.1. Reactor y lecho	77
3.2. Detección y recuento de las detonaciones	78
3.3. Regulación, control, medida y registro de las condiciones de operación	81
3.3.1. Caudales (concentración) de los reactivos	81
3.3.2. Temperaturas	82
3.3.3. Presiones	84
4. PLANIFICACION Y METODOS EXPERIMENTALES	85
4.1. Planificación del trabajo experimental	85
4.2. Métodos experimentales	87
4.2.1. Calibrados	87
4.2.2. Experimentos de fluidización	88
4.2.3. Experimentos de detección	88
4.2.4. Experimentos de funcionamiento	89
4.2.5. Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura	89
4.2.6. Experimentos para determinar la relación lapso-concentración	90
5. RESULTADOS	91
5.1. Experimentos previos	91

5.1.1. Experimentos de fluidización	91
5.1.2. Experimentos de detección	91
a) Determinación de las pérdidas de carga en el sistema traductor	96
b) Influencia de la fluidización	96
c) Influencia del caudal total de mezcla combustible	98
d) Influencia de la pérdida de carga en el traductor	98
5.1.3. Experimentos de funcionamiento	100
5.2. Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura y la temperatura de ignición rápida	100
5.3. Experimentos para determinar la relación lapso-concentración y los límites de ignición	103
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	107
6.1. Experimentos previos	107
6.2. Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura y la temperatura de ignición rápida	108
6.3. Experimentos para determinar la relación lapso-concentración y los límites de ignición	110
6.4. Comparación de los resultados obtenidos con los procedentes de la bibliografía	112
6.5. Comparación interna de los resultados obtenidos	114
6.6. Recapitulación	115
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	133
7.1. Conclusiones	133
7.2. Recomendaciones	133
8. APENDICES	135
8.1. Fluidización	135
8.2. Teoría de SEMENOV sobre la ignición térmica	138
8.3. Límites de ignición y temperaturas de ignición rápida: datos	153
8.4. Detalles del dispositivo experimental	157
8.4.1. Diseño del reactor	157
8.4.2. Calefacción	158
8.4.3. Detector y contador de impulsos	158
8.4.4. Control y registro de temperaturas	159

8.5. Gases reactantes	159
8.6. Procedimientos de cálculo	161
8.6.1. Experimentos para determinar la relación lapso- temperatura	161
8.6.2. Experimentos para determinar la relación lapso- concentración	165
8.7. Calibrados	173
8.8. Símbolos utilizados	181
9. BIBLIOGRAFIA	185

1. RESUMEN

La investigación objeto del presente trabajo ha perseguido, como fin primordial, desarrollar y confirmar experimentalmente un método nuevo para determinar las condiciones de ignición térmica espontánea en fase gaseosa. También se ha querido establecer las condiciones de operación más adecuadas para efectuar tales determinaciones así como la influencia que pueda ejercer la presencia de diferentes materiales en el aparato utilizado. Finalmente, hay que mencionar la pretensión de que el método citado quede definido, en sus aspectos teórico y experimental, y comparado con los ya existentes.

Los fenómenos de combustión integran uno de los campos más antiguos y a la vez más actuales del interés científico en la Química. Su trascendencia teórica, experimental y técnica, ha sido y es muy grande.

Actualmente, la investigación en este campo muestra una conexión fuerte con el estudio de las reacciones en cadena que tienen lugar tanto a nivel cortical como a nivel nuclear. Llamam la atención los fenómenos relacionados con las reacciones deflagrantes y detonantes. De entre ellos parece resaltar el fenómeno de la ignición, que supone el paso por el que una reacción deflagrante se autoacelera y llega a ser detonante.

Se conocen dos formas diferentes de ignición. Cuando la autoaceleración implicada se produce como efecto del propio mecanismo de la reacción, por ser mayores las velocidades individuales de los procesos de iniciación y ramificación de las cadenas que los de terminación de las mismas, se trata de la ignición por reacción en cadena. La otra posibilidad es que la autoaceleración, se hallen o no involucradas en el proceso de combustión las reacciones en cadena, se deba a un desbordamiento del balance térmico. Así tiene lugar una acumulación de calor, en la masa reaccionante, debida a ser mayor el calor generado por la reacción que el elimina-

do hacia el exterior. Entonces se habla de ignición térmica. Mientras la primera puede ser isotérmica, la segunda implica necesariamente un aumemto de temperatura en la masa gaseosa.

Tanto estos fenómenos de ignición como otros que se presentan en el comportamiento de las mezclas explosivas (llamas frías, inversión del coeeficiente de temperatura) dependen de la presión, de la temperatura, de la presencia de sustancias ajenas a la mezcla combustible-comburente y de la geometría (forma y dimensiones) del sistema en que se efectúa la reacción.

En el caso concreto de la ignición térmica el estudio del balance de calor permite establecer las condiciones en que la misma se produce. Tall estudio incluye el de cuestiones tales como la incidencia de la temperatura sobre la cinética de la reacción explosiva; la transmisión del calor desde la masa gaseosa reaccionante hacia las paredes y la acumulación del calor en dicha masa por evolución térmica del sistema en condiciones no estacionarias. Una vez que se han establecido las condiciones de ignición térmica se ha de considerar la caracterización cuantitativa del fenómeno que puede hacerse utilizando el tiempo como variable. Todos estos estudios y consideraciones se plasman en unos parámetros: lapso de ignición, temperaturas de ignición y límites de ignición.

De la investigación, tanto teórica como experimental, sobre las intreracciones existentes entre los parámetros de ignición, y sobre las infe-rencias de otras variables sobre los mismos, se puede obtener información sobre las condiciones y el desarrollo del propio fenómeno. Así se ha llegado a establecer la dependencia del lapso de ignición respecto de la presión, de la temperatura, de la concentración inicial de combustible en la mezcla explosiva, de la geometría del sistema, de las condiciones de flujo (si lo hubiere) y de la presencia de sustancias ajenas a la mezcla explosiva.

Varios son los métodos y dispositivos experimentales que se utilizan en la determinación empírica de las condiciones de ignición. Cada uno de ellos presenta ventajas e inconvenientes peculiares, debiéndose la supervivencia de todos ellos a no haberse encontrado ninguno, hasta el momento, que reúna todas las primeras y carezca de todos los segundos.

En el presente trabajo se ha comenzado por realizar un estudio de los aspectos hasta aquí aludidos con el fin de sentar una base firme para lla

investigación a efectuar. Después se ha definido, en sus aspectos teóricos y experimentales, el nuevo método propuesto y se lo ha comparado con los ya existentes. Una vez efectuado todo lo anterior se ha planteado el alcance de la presente investigación, ya mencionado al principio de este Resumen.

El método propuesto, en esencia, efectúa la medida de las condiciones de ignición de forma continuada, realizando la calefacción y el mezclado previos de los reactantes mediante la técnica del lecho fluidizado. Precisamente en éste su fundamento radica la novedad del método. Permite una buena estabilización del aparato y la obtención de gran cantidad de medidas en un tiempo total relativamente reducido. Así se pueden extraer valores medios de mayor fiabilidad estadística y es posible automatizar más y mejor las operaciones y las medidas. Cuando se lo contrasta con las condiciones exigibles a uno de estos métodos sale airoso e igualmente ocurre al compararlo con métodos ya existentes.

Se ha diseñado y construido un dispositivo experimental adecuado a las exigencias del método propuesto. Incluye: a) un reactor tubular con lecho fluidizado, para efectuar la calefacción y el mezclado previos a la reacción; b) un dispositivo para detección y recuento de las detonaciones, simultáneos a la medida del tiempo; c) otros dispositivos para regulación, control, medida y registro de las condiciones de operación.

Se ha efectuado una planificación del trabajo experimental a realizar, para cubrir los objetivos previstos al fijar el alcance de esta investigación, y se han establecido los procedimientos, experimentales y para elaboración de los resultados obtenidos, a seguir en la experimentación.

Sentada la base de partida que supone todo lo anterior, se abordó el trabajo experimental integrado por una experimentación previa, destinada a efectuar la determinación de las condiciones óptimas de operación en el dispositivo utilizado, y una experimentación fundamental en que se determinaron condiciones de ignición.

La elaboración de los resultados obtenidos del trabajo experimental, y la discusión posterior, han conducido a la extracción de una serie de conclusiones y al planteamiento de unas recomendaciones. Esto se ha efectuado comparando los resultados finales entre sí y con otros procedentes de la bibliografía.

Las conclusiones del presente trabajo pueden resumirse indicando que ha quedado claramente establecida la validez del método propuesto para efectuar la determinación de las condiciones de ignición de los combustibles en fase gaseosa; que se debe evitar la presencia de metales y sus óxidos en el reactor que se utilice si se quiere obtener resultados correctos; que operando en unas condiciones, que se han determinado, los resultados obtenidos son comparables con los que proceden de métodos en los que no hay flujo de la mezcla reaccionante.

Las recomendaciones que se efectúan tienden a orientar la prosecución de la línea investigadora en que se halla situado el presente trabajo. Unas tratan de la ampliación del campo de aplicación del método propuesto y contrastado. Otras se refieren a la mejora del dispositivo experimental y al perfeccionamiento de los procedimientos de trabajo.

2. INTRODUCCION

2.1. INTRODUCCION HISTORICA.

El interés por los procesos de combustión se remonta a los albores de la Humanidad. Se sitúa en un periodo de 6.10^5 a 4.10^6 años atrás (2) la adquisición, atribuida a Prometeo en la Mitología griega, de la libertad que le supone al hombre el disponer del fuego como fuente de calor al haber aprendido a obtenerlo por sus propios medios. Haciendo abstracción de los procesos químicos de índole culinaria, la primera aplicación del calor procedente de la combustión como agente energético "industrial" fue en la cocción de la cerámica y data de unos 8.000 años (3). En la Metalurgia apareció hace unos 5.500 años (4).

Si se consideran la concepción aristotélica, anteriormente esbozada por la escuela de Mileto, del fuego como uno de los elementos del universo; las múltiples elucubraciones de la Alquimia; y las teorías del flogisto, del fluido calórico y del calor latente (5), queda esbozada la historia del interés científico del hombre por la combustión, hasta insertarla en la Ciencia moderna.

Nombres tan ilustres como BOYLE, LAVOISIER (6), PRIESTLEY, CAVENDISH, FARADAY (7), HESS, HABER y otros muchos, marcan el camino seguido por la investigación sobre las reacciones de combustión como uno de los temas básicos de la Química durante el nacimiento y desarrollo de esta Ciencia.

En nuestro siglo sigue despierto el gran interés por este tema tan antiguo y a la vez tan actual. DIXON, COWARD, HINSHELWOOD, PENNER VAN TIGGELEN, HIRSCHFELDER, KISTIAKOWSKY, KONDRATIEV y SEMENOV, entre otros muchos son figuras importantes en este campo. El último, concretamente, recibió el Premio Nobel en 1956, precisamente por su valiosa contribu-

ción al estudio de los procesos de combustión y de las reacciones en cadena relacionadas con los mismos. Una buena revisión bibliográfica del tema y de las vías actuales que se siguen en la investigación teórica, experimental y técnica puede encontrarse en (8).

Al igual que la aplicación del calor a la Metalurgia determinó la existencia de la Edad de los metales, la utilización de una nueva forma de combustión, la explosión detonante, como forma de obtener súbitamente energía mecánica (artillería, voladuras, etc.) determinó el principio de la Edad moderna. Posteriormente, cuando se consiguió controlar el proceso de transformación energía química-calor-energía mecánica, al inventar WATT la máquina de vapor, la combustión jugó un papel importante en el principio de la Era industrial. Finalmente, el control de la reacción explosiva en los motores de OTTO, de DIESEL, de turbina y de reacción, ha contribuido notablemente al progreso tecnológico actual.

2.2. LAS REACCIONES EXPLOSIVAS. DEFLAGRACION, DETONACION E IGNICION.

Habida cuenta de la variedad existente en la terminología utilizada, en este campo por diferentes autores, se va a comenzar fijando los términos que se usarán en el presente trabajo. Se han elegido los de uso más frecuente con las acepciones que parecen más razonables.

Dentro de las reacciones de combustión se pueden establecer diferentes tipos:

Explosión: todo fenómeno de combustión que se propaga por sí mismo.

Deflagración: explosión que se propaga isobáricamente y a velocidad subsónica. Algunos autores aplican este término al caso de que se produzca en sólidos, utilizando el de "inflamación" cuando tenga lugar en fase líquida o gaseosa.

Detonación: explosión de naturaleza no isobárica que se propaga a velocidad supersónica.

Ambos tipos de explosión suelen ir acompañados del desprendimiento de energía luminosa, fenómeno que recibe el nombre de *llama*.

También les es común la posibilidad de que el fenómeno de oxidación tenga lugar mediante *reacciones moleculares, reacciones en cadena* o la

FIG.2.1

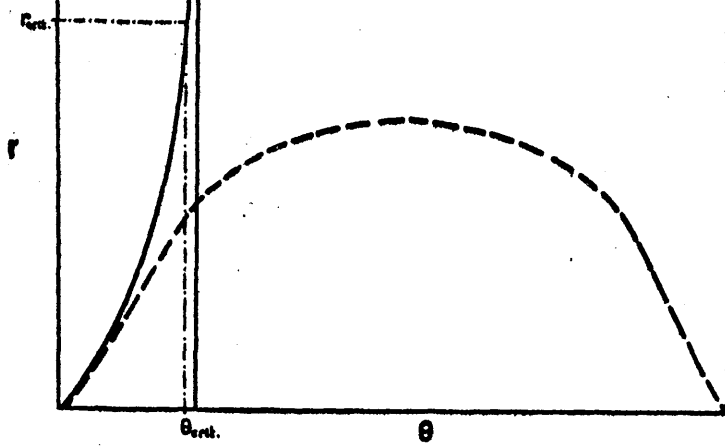


FIG.2.2

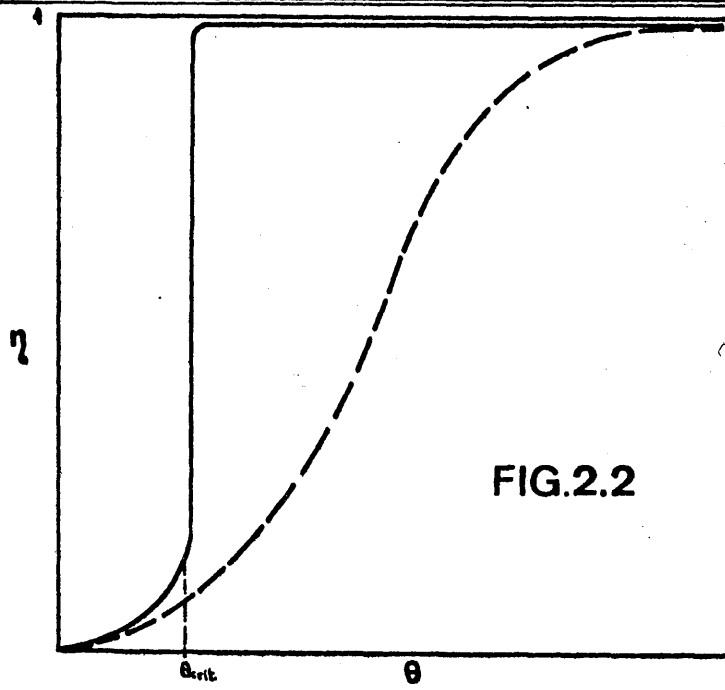
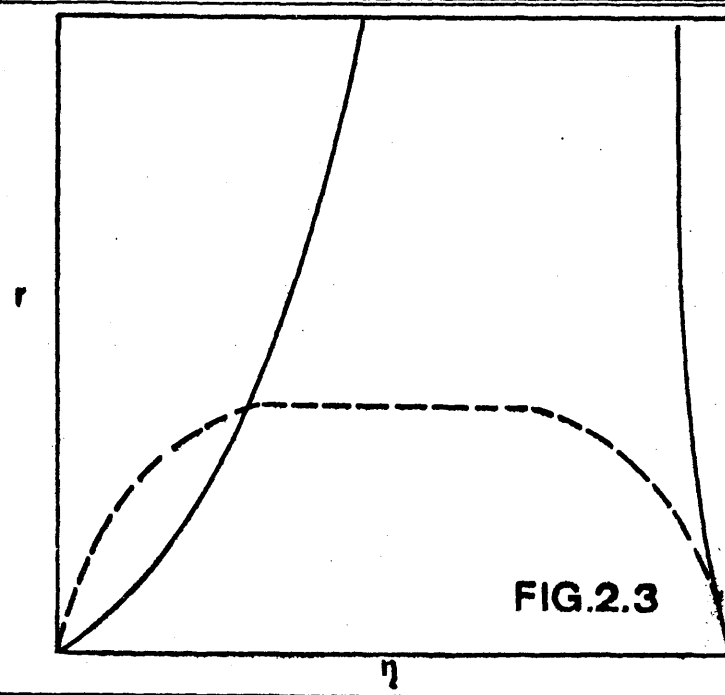


FIG.2.3



coexistencia de ambos tipos.

El presente trabajo de investigación se centra en el estudio de la detonación de mezclas explosivas en fase gaseosa.

El hecho experimental de que, en la mayor parte de los casos, una misma mezcla explosiva sea capaz de deflagrar o detonar indistintamente, así como las teorías de vigencia actual sobre las explosiones térmicas y las reacciones en cadena ⁽⁹⁾ demuestran el que sean condiciones exteriores, completamente ajenas a la naturaleza de la mezcla explosiva de partida, las que imponen una y otra forma de explosión. De esta forma, cualquier intento de comprender la naturaleza de estos fenómenos, e igualmente los trabajos de investigación en este campo, han de tener en cuenta la influencia de factores externos. Tales factores son ⁽¹⁰⁾: presión, temperatura, forma y dimensiones del recipiente o reactor, naturaleza y estado de las paredes del mismo, dilución de la mezcla con gases inertes, presencia de sustancias activantes o desactivantes ajenas a la mezcla, forma de iniciar la explosión, etc.

La explosión detonante suele nacer de una deflagrante autoacelerada, determinando esta última un periodo de inducción o predetonación. Precisamente esta etapa deflagrante es, más que la detonación supersónica, la que está influenciada por los factores, ajenos a la naturaleza de la mezcla, que se han mencionado antes.

La combustión deflagrante puede iniciarse de muy diferentes maneras (calentamiento de toda la masa gaseosa, calentamiento local mediante llamas, chispas, superficies calientes, etc, choque acústico, etc) dependiendo de los factores repetidamente citados el que se convierta en detonación o que siga su curso subsónico. El fenómeno del paso de deflagración a detonación es lo que se denomina *ignición*. Algunos autores lo denominan auto-inflamación pero aquí se utilizará el término anterior.

En las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 puede observarse la marcha de estas reacciones cuando sólo hay deflagración y cuando se produce la ignición. También se observa, en este último caso, la existencia de valores críticos, de la velocidad de reacción y del tiempo, a partir de los cuales la autoaceleración conduce a que la explosión sea detonante.

Al intentar establecer la evolución del sistema, para diferenciar los casos en que se produce la deflagración de aquellos en que ésta se

traduce en una ignición, hay que atender a la variación (fig. 2.1) de la velocidad de reacción con el tiempo o, en otras palabras, a la *aceleración de la reacción*.

2.3. REACCIONES EN CADENA.

Antes de considerar el caso concreto de las explosiones que tienen lugar en fase gaseosa, conviene comentar los tipos de reacciones en cadena que pueden tener lugar en los procesos de oxidación.

Los fenómenos que constituyen las reacciones en cadena son de *iniciación*, *propagación*, *ramificación* y *terminación* de las cadenas. Estos fenómenos pueden tener lugar de diferentes maneras e incluyen especies moleculares (M), *atómicas* (A) y *radicales* (R) que, a su vez, pueden ser *activas* (*) *inactivas* () o *transmisoras* (°) en relación con su cometido en la cadena.

La *iniciación* de la cadena tiene lugar cuando, a partir de especies inactivas o portadoras se producen especies activas o bien se añaden éstas directamente al medio reaccionante. Las *reacciones de iniciación*, en que se producen especies activas, son endotérmicas, ya que suelen suponer la rotura de enlaces en las especies reactantes. Pueden tener lugar a partir de una o más especies. Así, por ejemplo:



etc. Estas reacciones pueden realizarse por excitación térmica, fotofísica, etc.

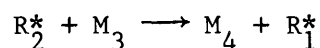
La *iniciación* normal se produce a partir de especies moleculares inactivas. Se ha incluido aquí también la *iniciación* a partir de especies moleculares portadoras M° que tiene lugar, como se verá, en la *ramificación degenerada* dando lugar al establecimiento de nuevas cadenas.

La *propagación* de la cadena entraña reacciones en las que entran y se producen especies activas siendo igual el número de elementos activos reactantes al número de elementos resultantes. Esto último indica

que se trata de una propagación mediante cadenas lineales. Por ejemplo:

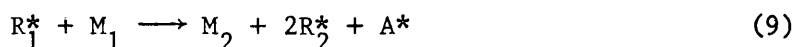


Para que la cadena se propague más allá de un solo paso, tiene que haber un acoplamiento secuencial entre varias de estas reacciones. Por ejemplo:

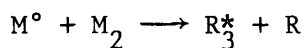


La *ramificación* de las cadenas implica también reacciones en las que intervienen y resultan especies activas pero, en este caso, el número de elementos activos resultantes deberá ser mayor que el de los originarios. Esto puede tener lugar por dos vías.

La *ramificación ordinaria* implica reacciones semejantes a las de propagación pero con la particularidad de que en ellas resultan, directamente, más especies activas de las que entran. Así, por ejemplo:

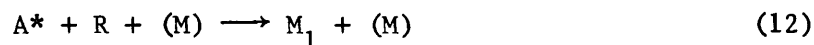
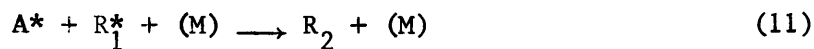


La *ramificación degenerada* tiene lugar mediante especies intermedias transmisoras que en sí son inactivas pero a partir de las cuales se producen reacciones de iniciación con mayor facilidad (menores requerimientos energéticos) que partiendo de las especies inactivas originarias. Así este tipo de ramificación implica el acoplamiento de una reacción de propagación o de ramificación ordinaria, que da lugar a especies transmisoras, con una de iniciación, a partir de éstas, como las vistas en las ecuaciones (3) y (4). Por ejemplo:



La *terminación* de las cadenas tiene lugar mediante reacciones en las que disminuye el número de elementos activos. Son reacciones exotérmicas

cas que requieren, en la mayor parte de los casos, un choque triple para eliminar el calor producido. Tal choque puede tener lugar con la pared del recipiente, *terminación heterogénea*, o con una especie presente en el medio, *terminación homogénea*, que actuará como inhibidor de la reacción global en cadena. Ejemplos:



En el caso de que, dentro del proceso global, tenga lugar la ramificación degenerada hay que tener en cuenta que las reacciones, del tipo que sean, que retiren especies intermedias del medio reaccionante también tendrán, en cierta medida, el carácter de reacciones de terminación ya que evitan la ramificación degenerada. Así será, por ejemplo:



Hasta ahora se ha considerado que los procesos individuales integran uno global en que cada cadena se propaga por si misma sin interferencia de otras cadenas. Ello supone que las velocidades de ramificación y terminación sean proporcionales a la concentración de las especies (activas y transmisoras) que intervienen y que se forman durante la reacción en cadena. No obstante, existen casos en que la ramificación y terminación de cadenas tiene lugar mediante procesos cuadráticos (introducen un término con la concentración al cuadrado en las expresiones de las velocidades de reacción respectivas) que incluyen reacciones entre los mismos radicales libres o entre éstos y moléculas de algún producto intermedio, procedentes de diversas cadenas. Así se da el fenómeno de *interacción entre cadenas*.

Cuando no hay interacción, la expresión de la velocidad de variación de concentración de las especies activas, es

$$r^* = \frac{dn^*}{d\theta} = r_i + (k_r - k_t)n^* \quad (15)$$

(véase la nomenclatura en el apéndice 8.6), ya que la propagación no

supone más que el mantenimiento de la citada concentración.

Cuando hay interacción, la expresión es:

$$r^* = r_i + (k_r - k_t)n^* + k_c(n^*)^2 \quad (16)$$

con el término cuadrático correspondiente.

El término cuadrático va afectado del signo positivo en el caso de *interacción positiva* entre cadenas, que tienen lugar cuando las colisiones binarias entre radicales origina ramificación adicional favoreciendo así el avance de la reacción en cadena. Tal ramificación puede deberse a la conversión, por efecto de las colisiones citadas, de radicales inactivos en otros activos.

El signo negativo tiene sentido en el caso de *interacción negativa* entre cadenas, que ocurre cuando las colisiones binarias, entre radicales procedentes de diferentes cadenas, originan una desaparición por recombinación de las especies activas. Esto origina una vía adicional de terminación, por colisiones binarias, que frena el avance de la reacción en cadena.

La *reacción global en cadena* involucra la coexistencia de muchas reacciones de los tipos hasta ahora mencionados. Las reacciones homogéneas estarán relacionadas con el volumen y las heterogéneas con la superficie (casi siempre de la pared).

La evolución del proceso global está condicionada por la competencia cinética (velocidades de reacción y vida media de las especies activas) entre los múltiples y variados procesos concomitantes. A su vez, dicha competencia estará configurada por las condiciones de operación (temperatura, presión, concentraciones, dimensiones y paredes del recinto, etc) y la naturaleza de las especies inicialmente presentes (reactantes, inertes, inhibidores, aceleradores, etc). Así, pues, se conjuga gran cantidad de variables (especies, reacciones y condiciones) que hacen del estudio de estos procesos un verdadero caleidoscopio.

Para la ampliación del presente apartado pueden consultarse las referencias (11) a (14) ambas inclusive.

2.4. IGNICION POR REACCIONES EN CADENA E IGNICION TERMICA.

En el apartado 2.3 se ha definido la ignición como el fenómeno de paso desde la deglagración hasta la detonación. En otras palabras, se trata de que la velocidad de un proceso de combustión explosiva pase de ser subsónica a ser supersónica. Para un proceso dado podemos definir una *velocidad crítica* a partir de la que se produce necesariamente la detonación. Se trata ahora de ver como la velocidad del proceso global de combustión (incluya o no reacciones en cadena) puede alcanzar tal valor crítico.

La *ignición por reacción en cadena* da lugar al fenómeno denominado ignición isotérmica, ya que no se produce aumento de la temperatura en la masa reaccionante. En este caso, la autoaceleración de la velocidad del proceso global se debe al predominio de los procesos de iniciación, propagación y ramificación sobre los de terminación. La velocidad global se acrecenta por multiplicación del contenido en especies activas, del medio reaccionante por efecto de los citados procesos de propagación y ramificación, cuyas velocidades estarán controladas por la presión y las concentraciones pero no serán afectadas por la temperatura ya que ésta permanece constante. Son necesarios aquí los procesos de ramificación y muy vigorosos además.

La *ignición térmica* se establece cuando el balance de calor arroja una acumulación tal que la temperatura de la masa gaseosa va aumentando hasta alcanzar un valor crítico. Este valor será el que corresponda a una velocidad crítica del proceso global de combustión. Es la incidencia de la temperatura, sobre las velocidades de los procesos individuales (si los hay) o sobre la del proceso global, la que determina aquí la autoaceleración. Por ello no es necesaria la presencia de fenómenos de ramificación ni tampoco la reacción en cadena. Así, la ignición térmica puede comprender reacciones en cadena o solamente moleculares. En el primer caso, el aumento de la temperatura determinará también, aparte del aumento de velocidad, el predominio de procesos anteriormente citados pero ahora como efecto y no como causa de la ignición.

El fenómeno de la ignición no es exclusivo de la combustión ya que otros tipos de reacciones pueden sufrir la autoaceleración que supone tal fenómeno.

Otro aspecto que conviene resaltar es el hecho de que la gran mayoría de las reacciones de oxidación tienen lugar mediante un mecanismo de reacciones en cadena (¹⁵). Para constatar si, en realidad, una reacción dada procede o no en cadena existen múltiples recursos entre los que se encuentran los de tipo analítico (análisis químicos de especies intermedias activas, inactivas o transmisoras), los que (basándose en cotejar mecanismos de reacción) se imponen la justificación de la presencia de ciertos productos finales, los que se fundamentan en medidas y consideraciones energéticas (energías de activación, por ejemplo), etc.

En el caso, interesante desde el punto de vista del presente trabajo, de las reacciones en fase gaseosa, y concretamente de las de combustión, parece útil y conveniente el criterio discriminatorio que cabe deducir de las siguientes afirmaciones, basadas en datos y medidas múltiples, de SEMENOV: " ... para reacciones y descomposiciones mediante radicales libres (procesos característicos de las reacciones en cadena) la energía de activación suele ser inferior a las 10 kcal/mol, valiendo, muy frecuentemente, entre 3 y 6 kcal/mol g (¹⁶)". Y "Se ha creído, durante mucho tiempo que la mayoría de las reacciones en fase gaseosa suponen energías de activación considerables (30-50 kcal/mol). Esto resulta de un orden de magnitud superior al considerado antes para las reacciones en cadena (¹⁷)". Así, parece establecerse una distinción bastante clara entre las reacciones, en fase gaseosa, moleculares (30-50 kcal/mol) y en cadena (3-6 kcal/mol y < 10 kcal/mol)

2.5. DIAGRAMA PRESION-TEMPERATURA DE LAS MEZCLAS GASEOSAS EXPLOSIVAS.

En los apartados anteriores se han definido y caracterizado los procesos y fenómenos que integran y se presentan, respectivamente, en las reacciones explosivas haciendo mención especial a las que transcurren en fase gaseosa, motivo del presente trabajo. Ahora se va a intentar proporcionar una visión de como la presión y la temperatura condicionan el predominio de unos u otros procesos determinando la aparición de unos u otros fenómenos. Con ello se conseguirá situar el trabajo de investigación presente dentro del marco de las variables citadas y así, auxiliándonos con la experiencia de investigadores anteriores, poder prever

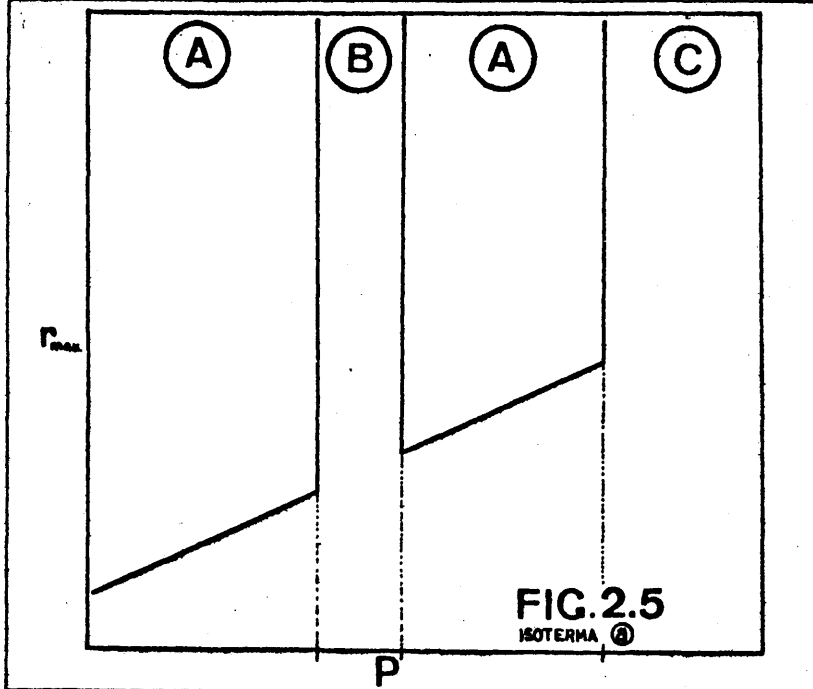
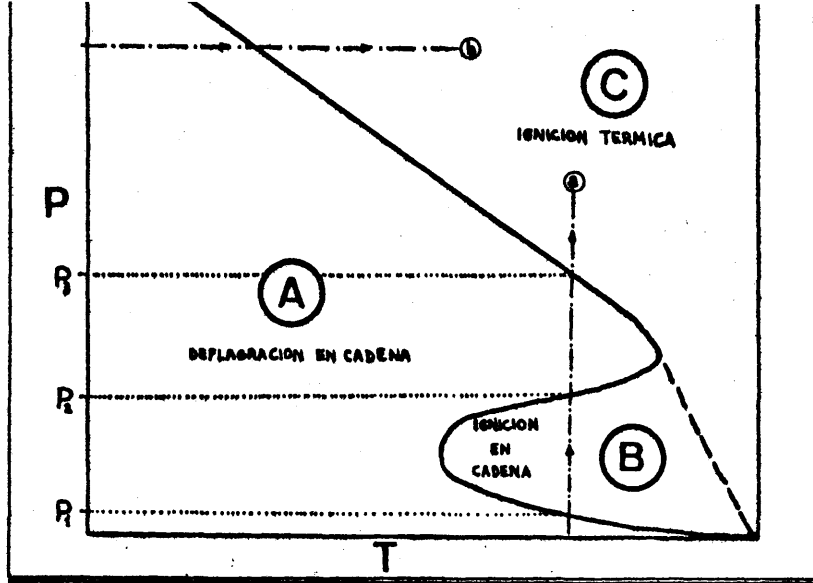


FIG.2.5
ISOTERMA (A)

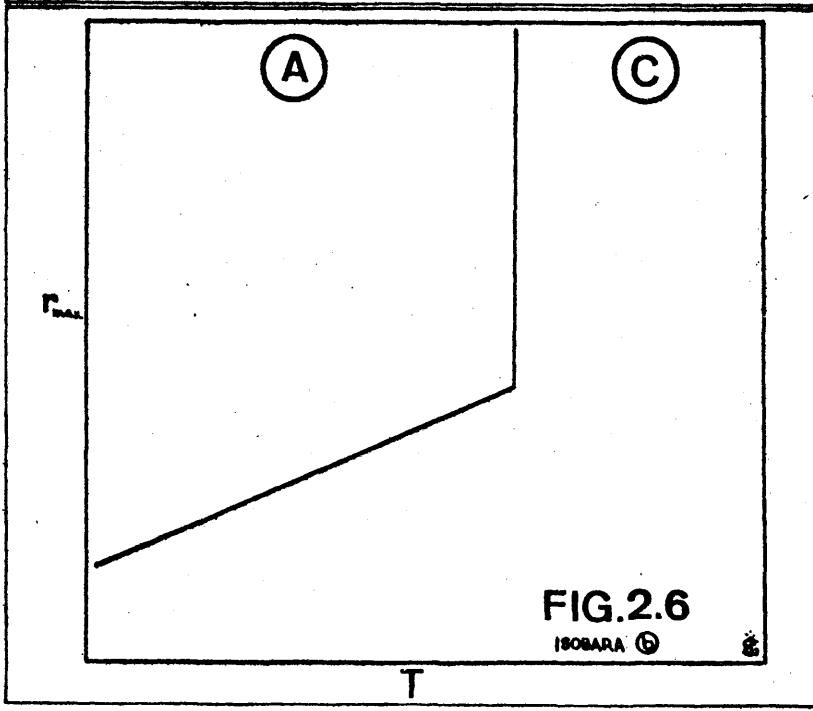


FIG.2.6
ISOBARA (A)

lo que debería acontecer facilitando la posterior interpretación de los resultados obtenidos.

Se partirá de considerar una mezcla de composición tal que en ella puedan tener lugar las reacciones explosivas (por ejemplo, una mezcla de combustible y comburente en las proporciones estequiométricas dejando a un lado por el momento, la influencia de la composición inicial.

En primer lugar se describirá el comportamiento común a todas las mezclas explosivas pasando, a continuación, revista a los fenómenos especiales que caracterizan a algunas de ellas y a la acción que ejercen diversas sustancias sobre el comportamiento citado. Finalmente se comentarán algunos sistemas combustible-comburente interesantes para ilustrar lo anterior.

2.5.1. Comportamiento general: zonas de deflagración estable, ignición en cadena e ignición térmica. Presiones límite.

La generalidad de las mezclas explosivas presenta la existencia de tres zonas en las que la explosión transcurre de diferente manera y siguiendo distintos mecanismos, tal como muestra la fig. 2.4.

En la primera zona (A en la figura) la explosión tiene el carácter de una *deflagración estable* (ver también las líneas de trazos en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3) sin que tenga lugar la ignición. Ello significa que, tratándose de reacciones en cadena, hay un predominio de la probabilidad de terminación sobre la de ramificación.

En la segunda zona (B en la figura) las condiciones, temperatura elevada y presión baja, favorecen las reacciones de iniciación y ramificación haciéndolas predominar sobre las de terminación. Debido a tal predominio se produce la *ignición en cadena* (ver apartado 2.6) y el comportamiento es el que muestran las líneas llenas de las figuras 2.1, 2.2 y 2.3.

Finalmente, la zona de presiones y temperaturas elevadas (C en la figura) corresponde a la *ignición térmica* en que (ver apartado 2.7) el desequilibrio del balance de calor es el que origina la autoaceleración del proceso de oxidación.

Sigamos ahora la isoterma a en la fig. 2.4. El comportamiento de mezclas explosivas situadas sobre la isoterma, a distintas presiones, se encuentra representado en la figura 2.5. Se observa la presencia de

tres presiones límite que corresponden a transiciones entre zonas. Ver (18) a (22).

La *primera presión límite* (P_1) corresponde a una situación en que la velocidad de ramificación se hace igual a la de terminación. A presión ligeramente inferior la velocidad global máxima es baja y a presión levemente superior hay ignición en cadena.

El aumento de la velocidad global máxima al incrementar la presión por debajo de P_1 , se explica por un aumento de k_r y una disminución de k_t que afectan a las reacciones respectivas. El progresivo reforzamiento de las reacciones de ramificación se debe a que, al aumentar la presión, se incrementa el número de elementos activos por unidad de volumen haciendo más probables las colisiones dobles eficaces (o sea, las que tienen lugar durante la vida de dichos elementos). El mismo efecto hace que cada vez sean mayores las dificultades para que los elementos activos tengan acceso a la pared y por ello a las reacciones de terminación que sobre ésta tienen lugar. Por otro lado las presiones no son aún lo suficientemente elevadas para que la probabilidad de colisiones triples sea considerable, con lo que las reacciones de terminación homogénea tienen muy poca importancia.

Por encima de P_1 se atraviesa la zona B en que el reforzamiento antes citado se traduce en la preponderancia de las reacciones de ramificación, lo que (ver ecuación 15) determina que haya ignición en cadena. Al crecer la presión dentro de esta zona, simultáneamente a la preponderancia de la velocidad de ramificación, se va desarrollando la participación creciente de las reacciones de terminación homogénea por colisiones triples. Ello se traduce en que el conjunto de reacciones de terminación vaya siendo reforzado ahora con intensidad creciente.

La *segunda presión límite* (P_2) se presenta cuando se vuelven a equilibrar los procesos de ramificación y terminación de forma que las velocidades de ambos se hacen iguales otra vez. Ello determina que, en el sentido de presiones crecientes, se vuelve a entrar en la zona A de deflagración estable. Aquí, al contrario que por debajo de P_1 , la terminación heterogénea sobre las paredes es prácticamente inoperante dominando la terminación homogénea. Esto está demostrado por el hecho experimental de que el estado, naturaleza y tratamiento químico de las

paredes afecta intensamente al valor de P_1 y no al de P_2 .

Por encima de P_2 se atraviesa otra zona de deflagración estable de velocidad global otra vez creciente porque las reacciones de ramificación vuelven a ser reforzadas con mayor intensidad. Esto se debe a que se van facilitando, cada vez más, los procesos de interacción positiva entre cadenas y los de ramificación degenerada, junto con los de ramificación ordinaria, en detrimento de los de terminación homogénea. Ejemplo: reanimación de especies inactivas.

Hasta ahora nada se ha dicho de la tonalidad térmica que caracteriza a las explosiones que se han visto, ya que el calor global de reacción es bajo en ellas y puede eliminarse fácilmente con lo que la acumulación de calor será negativa o nula. Ello se debe a que el calor de reacción se halla repartido en un volumen grande, o en un volumen poco concurrido por especies en reacción, y a un nivel de temperaturas elevado todo lo cual facilita su eliminación. Así, ocurre que, tanto la deflagración estable por debajo de P_1 como la ignición en cadena entre P_1 y P_2 , encuentran grandes facilidades para transcurrir en condiciones isoterma.

Por el contrario, sobrepasando P_2 las reacciones se van multiplicando y también la concentración, en un volumen dado, de especies en reacción lo cual dificulta cada vez más la disipación del calor generado.

Las dificultades aludidas determinan la existencia de la *tercera presión límite* (P_3) que representa el último punto de la isoterma a en que pueden situarse mezclas explosivas y se mantenga constante la temperatura de las mismas.

Por encima de P_3 se penetra en la zona C en que tiene lugar la ignición térmica. Cualquier mezcla que se sitúe en las condiciones de un punto de esta zona entrará en reacción autoacelerada por la progresiva acumulación del calor que hará aumentar su temperatura (ver apartado 2.6).

Si se siguen isoterma de temperaturas bajas se pasará directamente de la zona a la zona C. Igualmente ocurrirá siguiendo isobaras de presiones altas, como la isobara b de la figura 2.4. El comportamiento de mezclas explosivas situadas sobre tal isobara será el que puede verse en la figura 2.6. En este caso, las velocidades máximas crecientes se deben a la influencia de la temperatura sobre k_r .

Al disponer mezclas explosivas dentro de la zona C, la ignición térmica impone un aumento de la presión siendo imposible mantener esta variable constante al igual que antes se ha visto con la temperatura.

Como observación final, hay que hacer constar que en el caso de que la reacción explosiva no tuviese lugar en cadena, no mencionado hasta ahora por raro ⁽¹⁵⁾, obviamente no podría existir la zona B de ignición en cadena. Además la zona A correspondería a una zona de deflagración por reacción molecular progresivamente acelerada (por los aumentos de P y T). Finalmente, la zona C correspondería igualmente a la ignición térmica molecular mediante el mecanismo visto ya pero sin implicar reacciones en cadena.

2.5.2. Fenómenos particulares: zonas de llamas frías y de inversión del coeficiente de temperatura.

Existe una serie de gases combustibles (H_2 , CO, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , etc) cuyo comportamiento es el que se ha explicado en el apartado anterior y en la figura 2.4, sin más complicaciones.

Por otro lado hay otros muchos (hidroc. saturados y olefínicos superiores a C_2 , aldehídos, éteres, etc) que, además de las zonas de explosión antes consideradas, presentan otras zonas, para presiones y temperaturas medias, donde tienen lugar fenómenos particulares de naturaleza más compleja. La existencia de tales fenómenos puede comprenderse ya que estos compuestos más complicados, por oxidación, dan lugar a un mayor número de especies y reacciones posibles, favoreciendo ésto la existencia de procesos de interacción entre cadenas y de ramificación degenerada más variados y perturbadores.

El comportamiento de estos compuestos, en el ámbito de presiones y temperaturas medias, se halla representado en la figura 2.7, donde aparecen dos zonas de explosión nuevas.

El fenómeno de las *llamas frías* (zona D en la figura) ⁽²³⁾ a ⁽²⁶⁾ consiste en que, a la deflagración característica de la zona A, se superpone la aparición de unos destellos azulados acompañados de aumentos súbitos de la presión pero no de la temperatura. Pasado el impulso de cada destello (≈ 1 seg) la presión vuelve a bajar. Pueden sucederse de 1 a 5 impulsos de este tipo.

Antes de que tenga lugar el primer impulso transcurre un largo perio

do de inducción (\approx 10 minutos) mientras que el intervalo entre impulsos suele ser más reducido (\approx 6-10 seg).

El mecanismo de este fenómeno dista de estar aclarado, a pesar de que existen varias teorías que nacen del hecho de estar esta zona entre la de deflagración estable y la de ignición térmica pudiendo ser, en realidad, un solapamiento de ambas. Debido a estas dificultades, conviene incluir aquí la reseña y el comentario que hace SEMENOV (²⁶):

... "Acercas del mecanismo existe una serie de hipótesis generales. La primera se debe a NEIMAN: la llama fría es una explosión debida a que los peróxidos" (especies intermedias transmisoras en la ramificación degenerada)" alcanzan una concentración crítica. En tal explosión se forma gran cantidad de radicales y estos atacan a los hidrocarburos de forma violenta e incompleta. Esta reacción violenta es la llama fría.

La segunda hipótesis es la de PEASE y NORRISH: la llama fría tiene un origen térmico y se debe al desbordamiento del balance térmico de un sistema, térmicamente inesrable, que sufre una oxidación según un mecanismo con ramificación degenerada" (ignición térmica con reacción en cadena).

"Parece más probable que la llama fría sea un fenómeno de ignición en cadena" (semejante al de la zona A)" en el que la ramificación viene dada por una interacción positiva entre las cadenas. Este punto de vista está sustentado en el fenómeno de la propagación de llamas frías.

Según ENIKOPOLYAN, POLYAK y SHTERN, una llama fría es una explosión en cadena debida a la ramificación que tiene lugar cuando reacciona un radical con un intermedio activo "(transmisor) ..." Un paso de ramificación así, sólo es posible al nivel de temperaturas propio de la región de las llamas frías. Evidentemente, a temperaturas inferiores no se formará el compuesto transmisor y a temperaturas más elevadas el radical se descompondrá antes de reaccionar con el transmisor ...

... Un estudio de las teorías existentes revela que ninguna se halla libre de inconvenientes, no pudiéndose considerar aún resuelto el mecanismo de las llamas frías. En nuestra opinión, el mecanismo más probable es el de la ignición en cadena".

Así parece que lo más probable es que se trate de una ignición en cadena en la que, a los procesos normales de ramificación, se superpo-

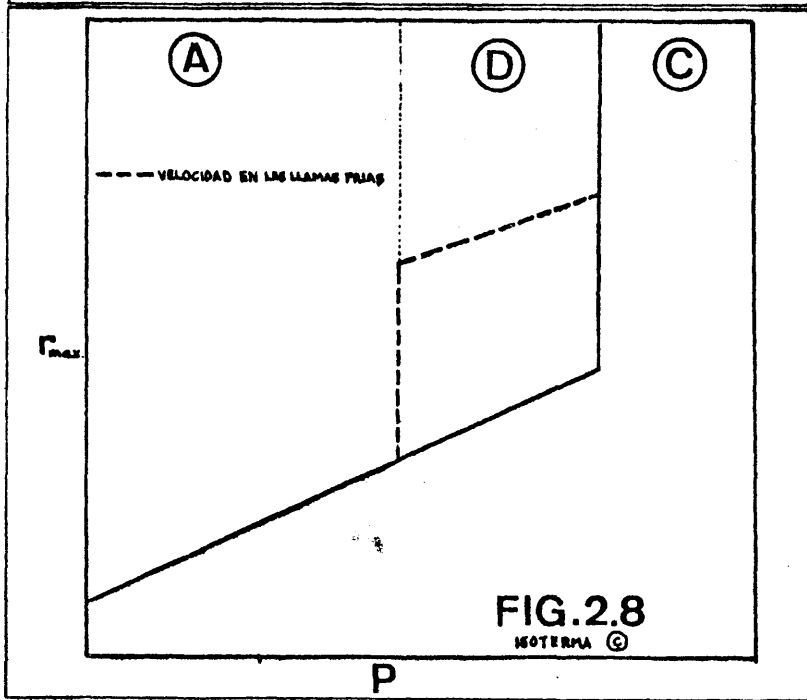
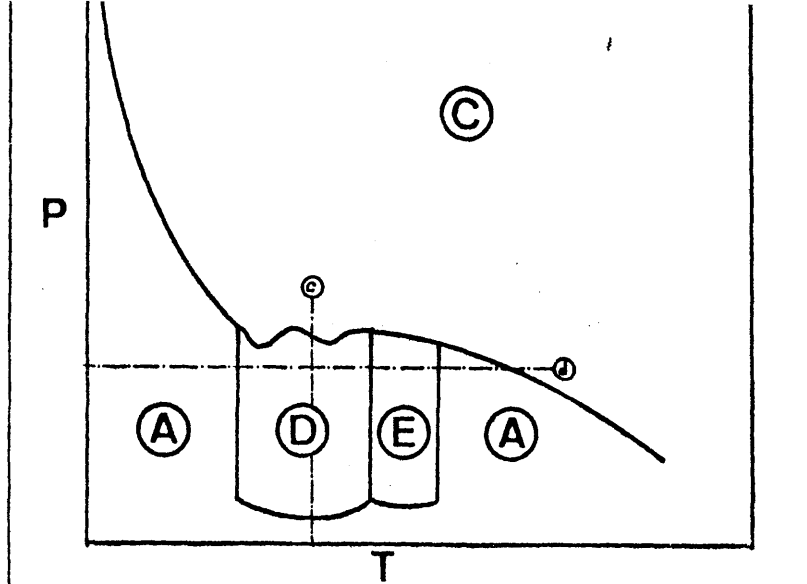


FIG.2.8
ISOTERMA ©

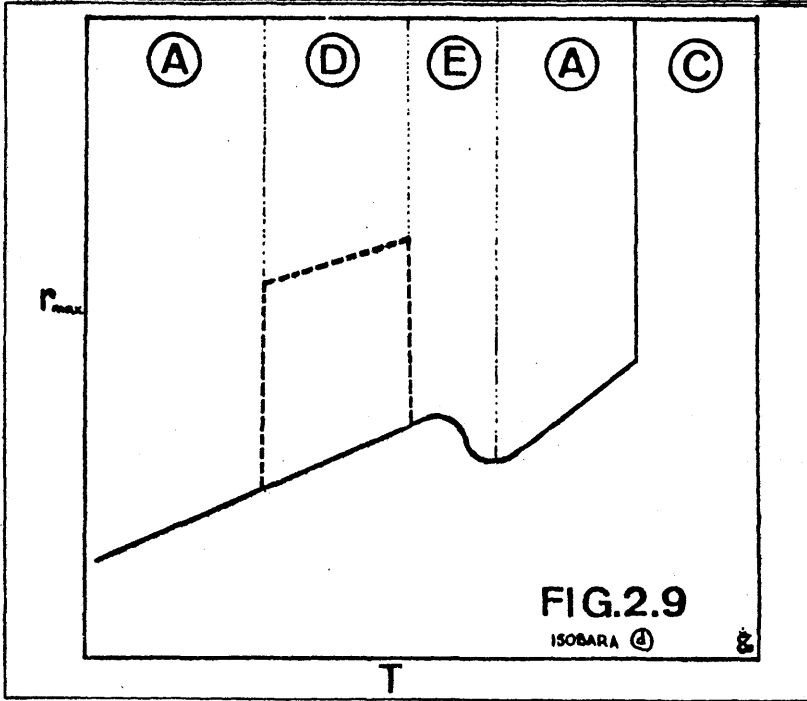


FIG.2.9
ISOBARA ©

nen, durante el impulso, otros precedentes de la interacción positiva entre cadenas. Ello se traduce en un aumento súbito, de la velocidad global de la reacción, detenido posteriormente, al agotarse el contenido en las especies que originan la interacción, repitiéndose varias veces el fenómeno. Se puede hablar entonces de una *ignición parcial*, la velocidad aumenta pero no hasta llegar a establecerse la detonación, limitada por la consunción de las especies que la originan.

Otro fenómeno que presentan los combustibles citados, al empezar en el segundo grupo (en realidad todos los hidrocarburos excepto el CH_4 y el C_6H_6) es el de *inversión del coeficiente de temperatura* (zona E en la figura 2.7) ⁽²⁷⁾. Se refiere esto a que, en esta zona y al contrario de lo que es normal, la velocidad de reacción decrece al aumentar la temperatura. Así puede observarse en la figura 2.9 donde se sigue una isobara d a temperaturas crecientes.

En el caso del etano la zona se halla comprendida entre los 300 y 350°C a 600 mmHg. Para la mayoría de los demás hidrocarburos el intervalo se encuentra entre 350 y 450°C, vecino a la región de llamas frías.

Parece ser que el fenómeno se debe a que la ramificación se produce por reacción entre las moléculas de dos productos intermedios (transmisores) y que la concentración de uno de ellos, o de los dos, disminuye al aumentar la temperatura, dentro de la zona anómala. Esto parece estar respaldado por el hecho de que, en la oxidación del propano, se ha comprobado que al pasar de los 300°C (zona D) a los 387°C (zona E), la concentración de etanol disminuye a 1/4. La recuperación, a temperaturas más elevadas, se debe entonces a la entrada en juego de otros mecanismos de ramificación poco influyentes en la zona anómala.

La fig. 2.8 muestra el comportamiento de mezclas explosivas, del tipo que se está comentando, situadas en las condiciones de la isoterma c. Se observa el paso de la deflagración estable (zona A) a las llamas frías (zona D), con una velocidad para la deflagración base y otra para las llamas, y finalmente a la ignición térmica (zona C).

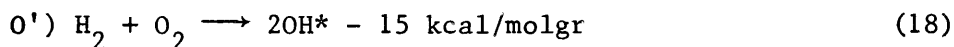
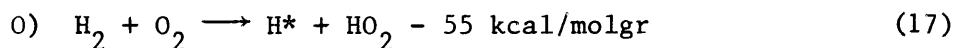
En la figura 2.9 se ha seguido la isobara d y se puede observar el paso de deflagración estable (zona A), a llamas frías (zona D), a deflagración estable con inversión del coeficiente de temperatura (zona E), a normalización del coeficiente de temperatura (zona A) y, finalmente, a ignición térmica (zona C).

2.5.3. Reacciones explosivas en el sistema $H_2 + O_2$.

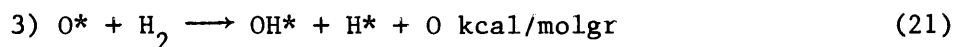
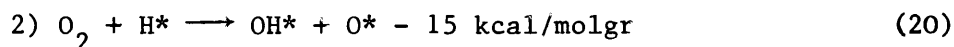
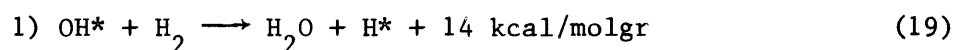
Este sistema característico de los que siguen el comportamiento general descrito en el apartado 2.5.1, ha sido muy estudiado (ver (28) a (30)) ya que, por el número relativamente reducido de especies implicadas, resulta sencillo y por lo tanto constituye un magnífico ejemplo aclaratorio.

A continuación se incluye una breve panorámica del comportamiento de este sistema y de los mecanismos de reacción implicados.

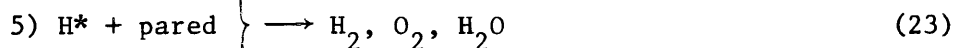
a) Iniciación de cadenas:



b) Propagación y ramificación:



c) Terminación sobre la pared (heterogéneas):



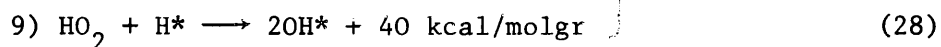
d) Terminación homogénea:



e) Posibilidad de propagación por radical inactivo HO_2 :



f) Interacción positiva entre cadenas con ramificación:



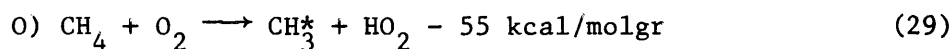
El esquema de la figura 2.10, junto con lo explicado en el apartado 2.5.1, aclara la existencia de las zonas de explosión propias de este sistema (ver también la fig. 2.13).

2.5.4. Reacciones explosivas en el sistema CH₄+O₂.

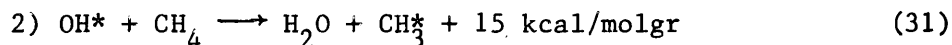
En este sistema aparecen ya ciertas complicaciones, debido a que se hallan implicados más especies y reacciones posibles, pero no suficientes para determinar la aparición de los fenómenos particulares explicados en el apartado 2.5.2. Ver (31) y (32).

Para la exposición del comportamiento de este sistema se va a seguir el mismo método empleado en el apartado anterior. No obstante, y debido a la importancia tan grande que aquí tiene la ramificación degenerada vía metanal, hay que tener en cuenta una etapa inicial (hasta $\eta \approx 10\%$) y otra posterior, determinadas por la acumulación de aquella especie transmisora durante la primera etapa.

a) Iniciación de cadenas:



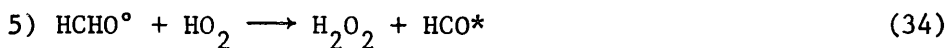
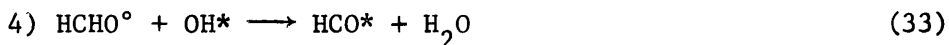
b) Propagación y ramificación a baja concentración de HCHO:



(esta última se halla incluida aquí ya que, a pesar de la baja concentración de HCHO, es más eficaz que la de iniciación (29) por ser mucho más rápida).

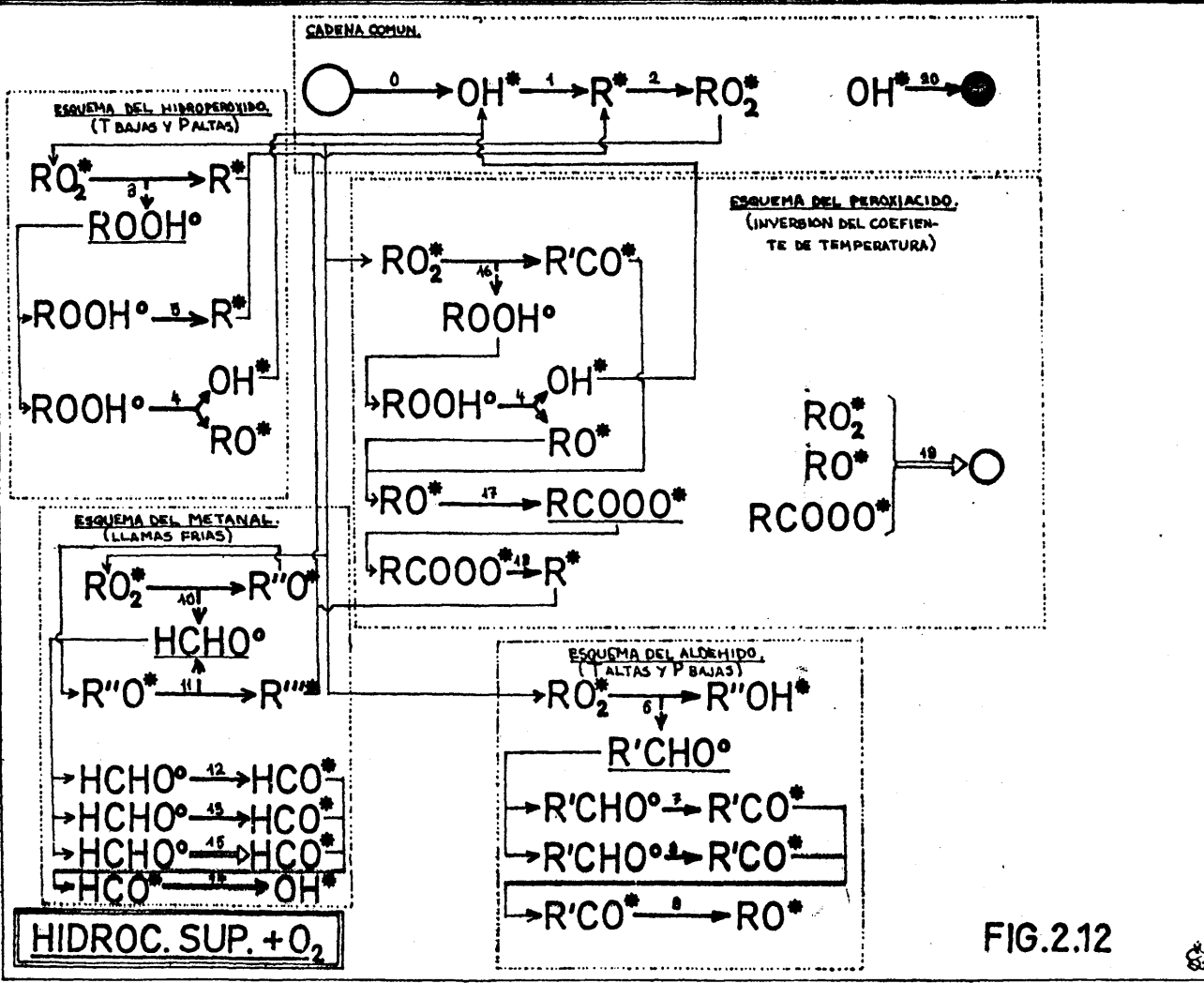
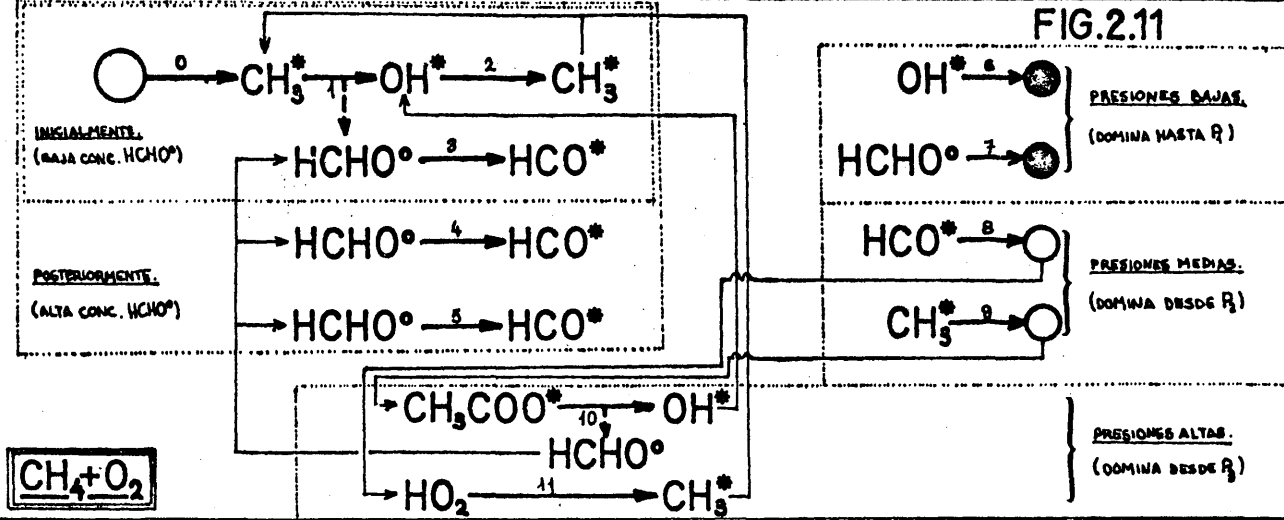
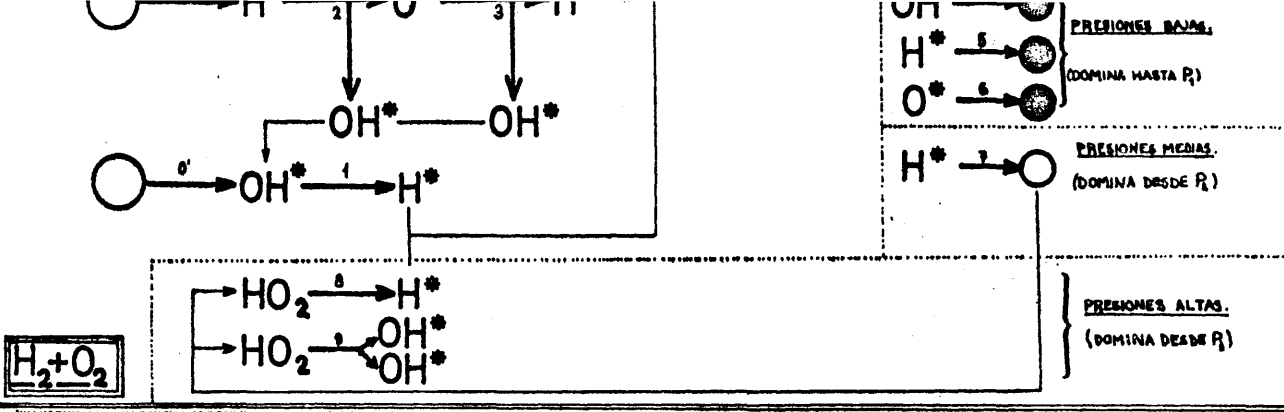
c) Propagación y ramificación a concentración elevada de HCHO:

1), 2), 3) y además:

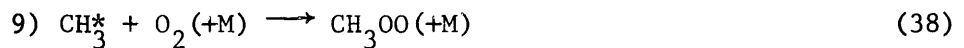
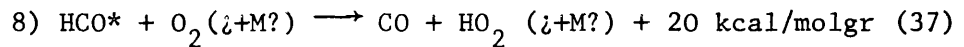


d) Terminación sobre la pared (heterogéneas):





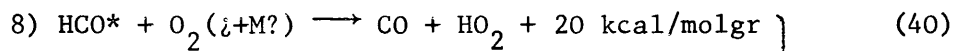
e) Terminación homogénea:



f) Posibilidad de propagación por descomposición del radical inactivo CH₃OO:

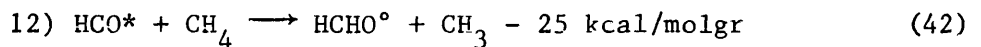


g) Interacción positiva entre cadenas con ramificación:

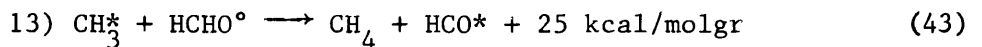


El esquema de la figura 2.11, junto con lo explicado en el apartado 2.5.1, aclara la existencia de las zonas de explosión propias de este sistema (ver también la fig. 2.13).

Es interesante incluir aquí una serie de reacciones que, siendo posibles, no tienen importancia por razones de tipo cinético o por implicar especies poco activas:



se trata de una reacción muy endotérmica, excluida por la competencia de la reacción (37) que es muy exotérmica.



inversa de la anterior y que no presenta inconveniente energético pero sí cinético ya que compite con la reacción (30), cuya constante de velocidad es unas 10 veces mayor, y además se da el hecho de que la concentración de metanal suele ser unas 400 veces inferior a la de oxígeno reduciendo las probabilidades de (43); todo ello hace que la velocidad de (30) venga a ser unas 40 veces la de (43) resolviéndose así, la competencia, ampliamente en favor de (30).



resultan despreciables frente a (35) porque el oxidrilo es mucho más activo lo que le proporciona probabilidad mucho mayor de terminar sobre la pared.

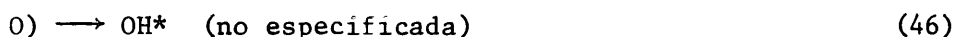
2.5.5. Reacciones explosivas en sistemas formados por los hidrocarburos superiores y otros compuestos orgánicos con O₂.

En estos sistemas la complicación de especies, reacciones e interacciones es tal que determina, aparte del comportamiento general comentado en el apartado 2.5.1, la aparición de los fenómenos particulares descritos en 2.5.2.

En su conjunto, el comportamiento de estos sistemas no está aún completamente aclarado siendo motivo de gran cantidad de trabajo de investigación. Existen diferentes teorías, más o menos comprobadas en el campo experimental y algunas de ellas contrapuestas. Proporcionan una descripción fragmentaria y provisional de los mecanismos y procesos que originan los fenómenos que experimentalmente se observan.

A continuación se presenta una recopilación de los mecanismos propuestos, Ver (³³) a (³⁶).

a) Iniciación de cadenas:

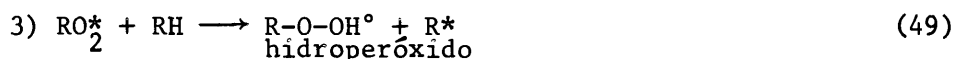


b) Núcleo de reacciones comunes de propagación:



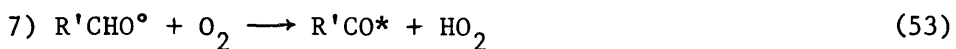
(partiendo del radical RO₂^{*} se establecen todos los diversos mecanismos).

c) Esquema del hidroperóxido (T: 50-200°C, P: altas):



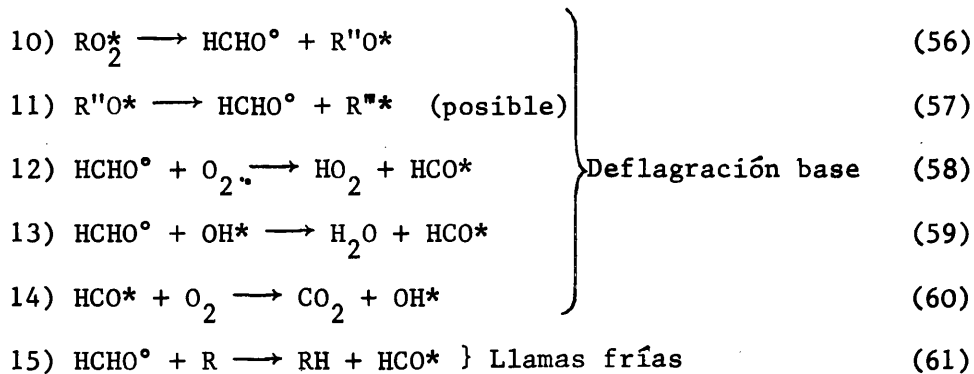
(siendo R un radical cualquiera de los presentes en el medio reaccionante, inclusive el OH^{*}).

d) Esquema del aldehído (T: 300-400°C, P: bajas):

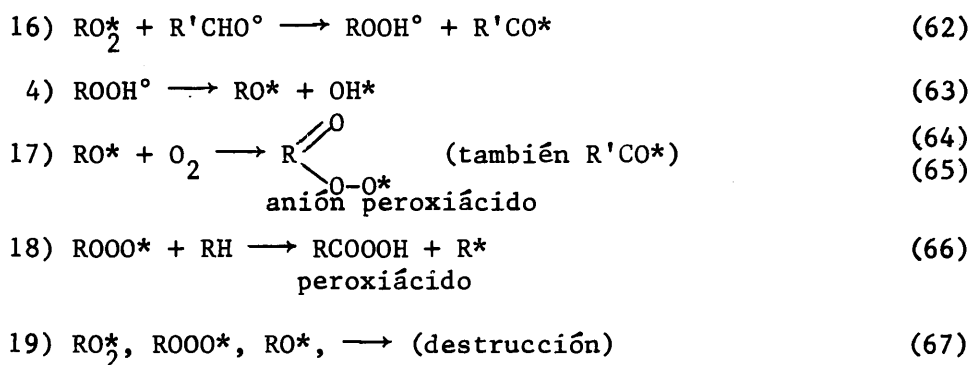


e) Esquema del metanal (zona de llamas frías D):

(Es semejante al del aldehído, para explicar los hechos experimentales, exige que el aldehído formado y activante sea el metanal HCHO).



f) Esquema del peroxiácido (zona de inversión del coeficiente de temperatura E):



La última ecuación, de terminación homogénea, es la que origina el fenómeno de inversión del coeficiente de temperatura ya que, al aumentar ésta, cobra mayor importancia retirando cada vez mayores cantidades de especies activas del medio de reacción y disminuyendo así la velocidad global del proceso de deflagración.

g) Terminación sobre la pared:



Todo esto, junto con lo visto en los apartados 5.2.1 y 5.2.2 proporciona una visión general sobre el comportamiento de estos sistemas. La figura 2.12 incluye los esquemas correspondientes a los mecanismos vistos.

La figura 2.13 muestra el diagrama P-T completo para gases con comportamiento general y para los que muestran los fenómenos particulares. Al

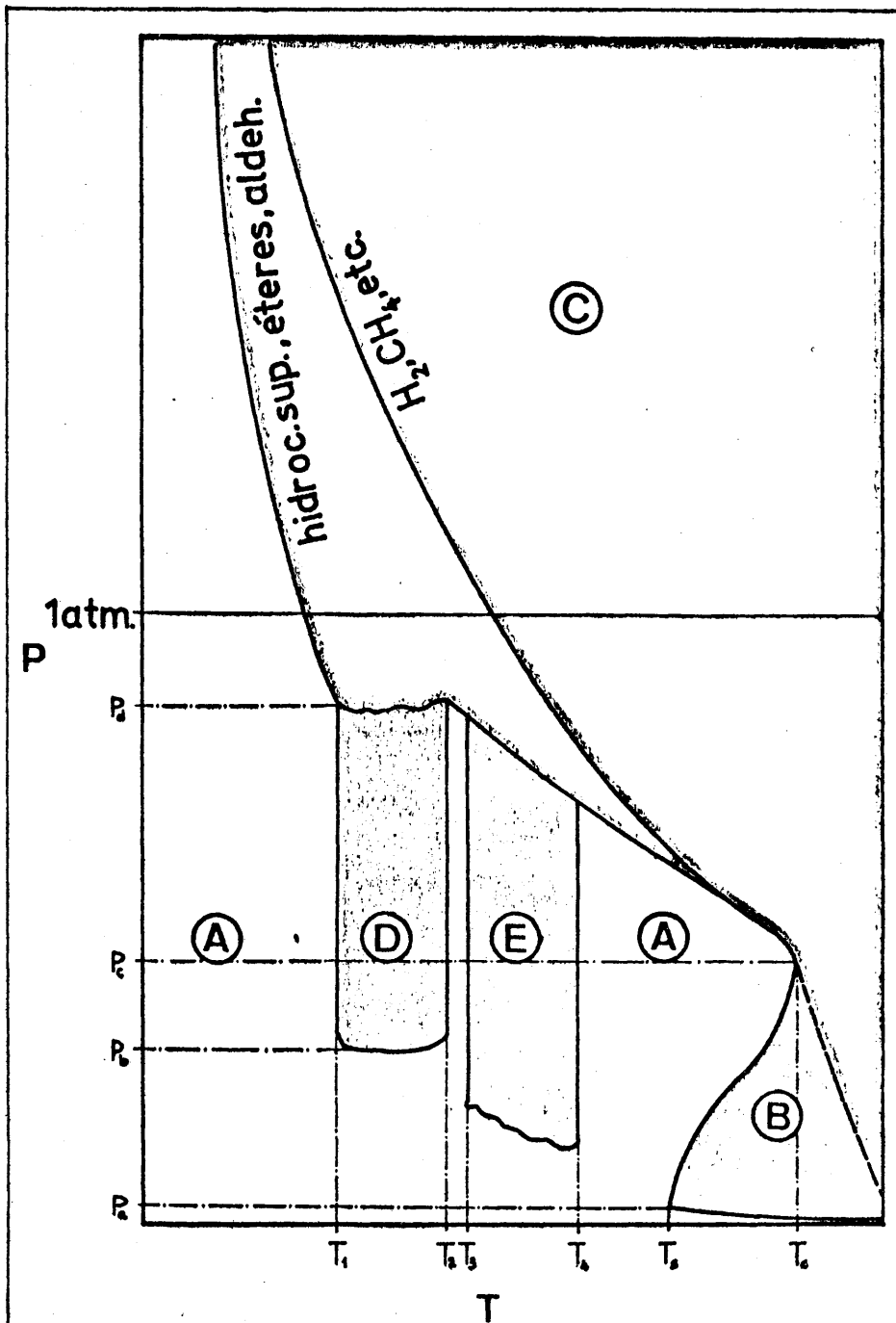


FIG.2.13

	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
H ₂ +O ₂	no	no	no	no	400	580	4	no	300	no
CH ₄ +O ₂	no	no	no	no	950			no		no
C ₂ H ₆ +O ₂	275	340	330	420				190		650
C ₃ H ₁₂ +O ₂	270	400						50		300
HIDROC. SUPERIORES EN GENERAL.	≈ 260	≈ 400	≈ 350	≈ 450	≈ 620	≈ 700		≈ 200		
	(°C)						(mm Hg)			

57

tratarse de un diagrama general las cifras incluidas son solamente aproximadas, haciéndose incluido con finalidad orientativa.

Una conclusión muy importante para el presente trabajo que se realizará a la presión atmosférica, es que la isobara correspondiente a 1 atm. cae por encima de la zona en que se presentan los fenómenos particulares. Por ello cabe esperar que el trabajo se realice con paso directo de la deflagración estable (zona A) a la de ignición térmica (zona C) por lo que estos serán los únicos fenómenos implicados.

2.6. IGNICION TERMICA: MECANISMO Y CONDICIONES.

En el presente apartado se a a exponer una visión semicuantitativa de la ignición térmica que oriente acerca del mecanismo que gobierna el fenómeno de las condiciones que se requieren para que éste se produzca y de las variables involucradas en él mismo. Para obtener las conclusiones cuantitativas finales de este estudio es necesario considerar casos concretos y aplicar hipótesis simplificadoras que luego se contrastan con experimentos adecuados. Esto ha sido realizado por SEMENOV y colaboradores.

Por ser fundamental en el estudio de la ignición térmica y complementar lo que se incluye en el apartado presente y en el 2.7 (en lo que se refiere a las conclusiones insoslayables que se extraen de la ingente labor teórica y experimental de la escuela rusa) se presenta en el apéndice 8.4 la teoría sobre la ignición térmica del autor citado. Otras referencias interesantes al respecto son: (38) a (44).

La base de partida es un balance de calor, en régimen no estacionario, efectuado en la unidad de volumen de un reactor en el que se ha dispuesto la mezcla explosiva. Este balance incluirá tres términos: calor generado por la reacción, calor eliminado hacia las paredes y calor acumulado en la masa gaseosa y su expresión analítica es:

$$q_A = q_G - q_E \quad (69)$$

siendo q_A el calor acumulado (por unidad de tiempo y volumen) en el gas que se halla contenido en el reactor, q_G el calor generado (en la unidad de tiempo y volumen) por la reacción y q_E el calor eliminado (por unidad de tiempo y volumen) mediante transmisión hacia las paredes del reactor.

El *calor generado* depende de la velocidad de reacción:

$$q_G = Qr \quad (70)$$

donde Q es el calor de reacción (generalmente positivo y muy elevado para las reacciones de combustión) y r es la velocidad de reacción (moles/volumen)/(tiempo). Esta última depende de la temperatura del gas T_m y de la concentración de los reactantes c (moles/volumen del reactor):

$$r = f(c, T_m) \quad (71)$$

Admitiendo la ecuación de Arrhenius, se obtiene la expresión de la velocidad de reacción irreversible:

$$r = Z \phi(c) e^{-(E/RT_m)} \quad (72)$$

Para una mezcla y concentración instantánea dadas, combinando (72) y (70) se obtiene:

$$q_G = a e^{-b/T_m} \quad (73)$$

El *calor eliminado*, desde una masa de gas cuya temperatura y T_m hacia las paredes del reactor que se encuentran a T_p , viene dado por la conocida expresión que proporciona el caudal de transmisión del calor a través de la resistencia ofrecida por la masa de fluido y por efecto de una diferencia de temperaturas:

$$q_E = h'S(T_m - T_p) \quad (74)$$

siendo h' el coeficiente individual de transmisión del calor y S la superficie de transmisión del calor por unidad de volumen del reactor.

Para un reactor, una mezcla y una temperatura de pared dados:

$$q_E = u T_m - v \quad (75)$$

donde u y v son constantes.

El *calor acumulado* se manifestará como variación en el calor sensible del gas que está en el reactor. Tal acumulación vendrá dada por:

$$q_A = m C \frac{dT_m}{d\theta} \quad (76)$$

siendo m la masa gaseosa (moles) contenida en la unidad de volúmenes (densidad molar), C el calor específico molar y θ el tiempo. Habida cuenta de que m y C son siempre positivos, la variación de temperatura con el tiempo estará afectada siempre del mismo signo que q_A .

En la figura 2.14 se han representado los tres términos del balance, según las ecuaciones (73), (75) y (69), frente a la temperatura. Se han elegido las tres posibilidades más interesantes: (a) que no haya tangencia ni corte entre las curvas de los calores generado y eliminado; (b) que exista un punto de tangencia; (c) que ambas curvas se corten en dos puntos. Como se originan estas posibilidades, entre otras, puede verse en el apéndice 8.2 (figs. 8.2 y 8.3).

Antes de entrar en la consideración de las posibilidades citadas, conviene hacer un inciso y pensar qué ocurre cuando en el reactor se ponen en contacto los reactantes a una temperatura inicial T_{mo} . Se está en cero de tiempo y la reacción no ha comenzado, por lo que:

$$(q_G)_{\theta=0} = 0 \quad (77)$$

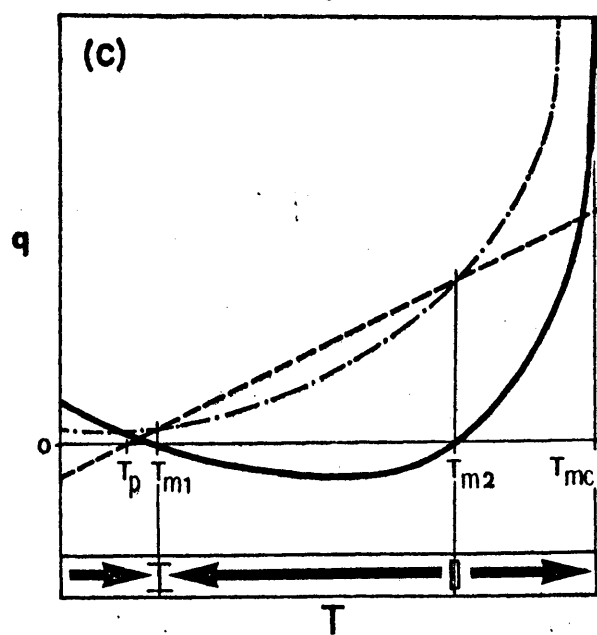
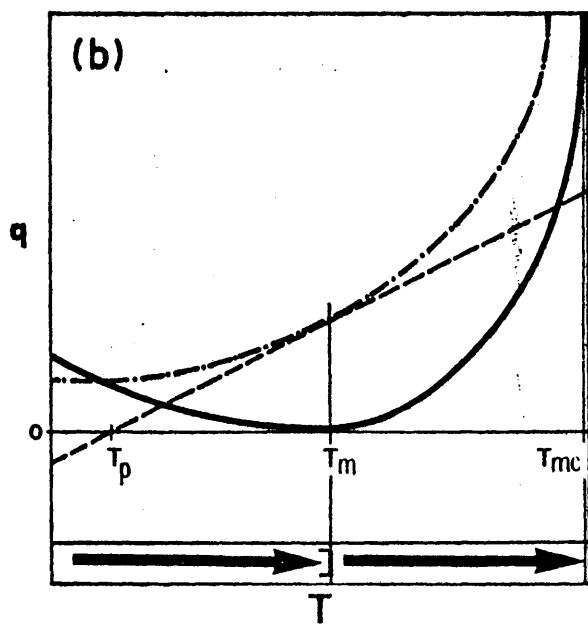
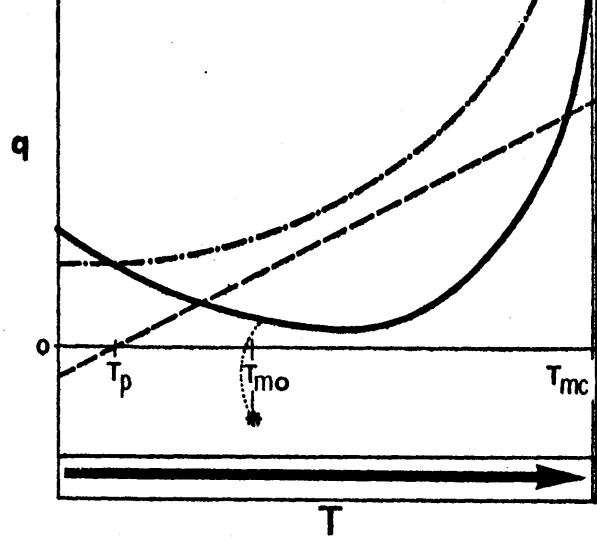
y

$$(q_A)_{\theta=0} = -q_E \quad (78)$$

lo cual indica que el punto de partida será el simétrico respecto del eje T , de aquel que corresponde a T_{mo} en la curva de q_E . En los primeros instantes de la reacción se producirá entonces un *régimen transitorio* que conducirá (en el sentido que corresponda) al signo de $(dT/d\theta)$, ecuación (78) con (76) a que q_A se sitúe sobre la curva que le corresponde. Este régimen transitorio se ha representado en la figura 2.14 con línea de puntos. El tiempo que se consume en este régimen será muy pequeño por lo que puede no considerarse. (De hecho así han actuado todos los autores hasta el momento).

A continuación se aborda el estudio de las posibilidades citadas.

(a) Cuando *no hay tangencia ni puntos de corte*, el calor acumulado será positivo en todo el ámbito de temperaturas y también lo será la variación de la temperatura del gas con el tiempo. El gas se calentará constantemente una vez pasado el régimen transitorio inicial, y tendrá lugar la *ignición espontánea* cualquiera que sea la temperatura inicial T_{mo} de



- - - q_G - · - q_E — q_A
 → evolucion ······ rég. transitorio

FIG.2.14

8

la masa gaseosa. Esto tendrá lugar después de un lapso de tiempo $\delta\theta$ consumido en que el gas se caliente hasta aquella temperatura (T_{mc}) a la que corresponda el valor crítico de la velocidad de reacción.

En este caso no hay condición para la ignición espontánea, ya que se produce para cualquier valor de T_{mo} , desapareciendo así la dependencia del fenómeno respecto de la temperatura del gas. La temperatura de ignición espontánea puede decirse que aquí es de 0°K ya que, matemáticamente, introduciendo este valor de T_m en la ecuación (73) se obtiene que el calor generado es nulo. Como las paredes siempre estarán a mayor temperatura, habrá calentamiento e ignición del gas.

(b) Cuando *hay tangencia*, el punto en que ésta se produce corresponde a una temperatura T_{mi} y determina dos dominios en lo que se refiere a la evolución del sistema reaccionante. Por debajo de T_{mi} hay reacción deflagrante a temperatura creciente y el sistema evoluciona hasta alcanzar T_{mi} y la tangencia de las dos curvas. En este punto:

$$\left(q_A \right)_{T_{mi}} = 0 \quad (79)$$

con lo que la reacción proseguirá en condiciones estacionarias. Por encima de T_{mi} la reacción sufre el fenómeno de la ignición espontánea, ya que el sistema reaccionante, por acumulación positiva del calor y el incremento subsiguiente de la temperatura, tiende a alejarse del punto de tangencia en el sentido de temperaturas crecientes.

Es interesante hacer alguna consideración acerca del punto de tangencia. Se trata de un punto semiestable, ya que es estable hacia el lado de las temperaturas inferiores a T_{mi} (una desviación en este sentido sería corregida espontáneamente) y es inestable en el sentido de las temperaturas superiores (la más ligera desviación en este sentido acarrearía la ignición espontánea). Según esto, se dice que T_{mi} es la *temperatura de ignición espontánea* que corresponde al sistema reaccionante, al reactor y a la temperatura de pared considerados.

La condición de ignición espontánea en este caso será:

$$T_{mo} > T_{mi} \quad (80)$$

(c) Cuando *hay dos puntos de corte*, estos cumplen la condición:

$$\left(q_A \right)_{T_{m1}} = 0 = \left(q_A \right)_{T_{m2}} \quad (81)$$

y determinan tres dominios de evolución.

Para $T_{mo} < T_{m1}$ el sistema sufre reacción deflagrante a temperatura creciente hasta alcanzar T_{m1} a la que prosigue la reacción en condiciones estacionarias.

Para $T_{m1} < T_{mo} < T_{m2}$, se cumplirá:

$$q_A < 0 \quad (82)$$

con lo que la reacción deflagrante conducirá, por el enfriamiento consiguiente, hasta T_{m1} a la que proseguirá en condiciones estacionarias.

Para $T_{mo} > T_{m2}$ la acumulación de calor y la modificación de la temperatura con el tiempo vuelven a tener signo positivo. Por ello en este caso la temperatura y la velocidad de reacción sufren un incremento, esta vez sin límite, produciéndose ignición.

A pesar de que los dos puntos de corte cumplen la misma condición, ecuación (81), existe entre ellos una diferencia fundamental. El primer punto de corte es un punto estable, ya que una desviación, en cualquiera de los dos sentidos de temperaturas, se corrige espontáneamente en favor de la reacción estacionaria. El segundo punto de corte es, por el contrario, un punto inestable, puesto que la más leve desviación en cualquiera de los dos sentidos, hará que el sistema lo abandone hacia T_{m1} o hacia la ignición respectivamente.

Otra aclaración que se ha de hacer en el caso presente es la de que las dos zonas superiores, $T_{m1} < T_{mo} < T_{m2}$ y $T_{mo} > T_{m2}$, no se pueden alcanzar de una forma natural calentando la mezcla explosiva, ya que por la estabilidad de T_{m1} , el proceso de calefacción se detendrá en el primer punto de corte y no se producirá la ignición espontánea. No ocurre así si el calentamiento se efectúa por compresión súbita de la mezcla o por calefacción separada de los componentes y mezcla posterior de los mismos. Por esta razón se denomina a T_{m2} como *temperatura de ignición artificial* y la condición correspondiente será

$$T_{mo} > T_{m1} \quad (83)$$

Esta última posibilidad no presenta interés desde el punto de vista de la teoría de la ignición espontánea que nos ocupa, aunque sí lo tenga en el estudio de la ignición artificial.

Del estudio efectuado de las tres posibilidades típicas, se puede sacar la conclusión de que, desde el punto de vista de las condiciones de ignición espontánea, solamente se ha de considerar aquélla en la que hay tangencia entre las curvas de los calores generado y eliminado. Si se quiere expresar esto de otra forma: cuando la experiencia muestre que un sistema explosivo posee la posibilidad de evolucionar según reacción deflagrante mantenida y la de sufrir la ignición espontánea, según sean las condiciones, se estará ante un caso de tangencia entre las curvas citadas.

Sentado lo anterior, se trata ahora de hallar las condiciones que determinan una y otra forma de explosión de una forma más explícita que la ecuación (80). Para ello se estudia el significado del punto de tangencia que señala la frontera entre las dos formas citadas.

En el punto de tangencia:

$$q_G - q_A = 0 \quad (84)$$

$$\frac{dq_G}{dT_m} = \frac{dq_E}{dT_m} \quad (85)$$

Con las ecuaciones (73) y (75) en la (84):

$$ae^{-(b/T_{mi})} - u T_{mi} + v = 0 \quad (86)$$

y en la (85):

$$\frac{ab}{T_{mi}^2} e^{-(b/T_{mi})} = u \quad (87)$$

Del sistema formado por las ecuaciones (87) y (86), se obtiene:

$$\left(\frac{b}{T_{mi}} - 1 \right) ae^{-(b/T_{mi})} = v \quad (88)$$

Substituyendo las constantes por sus parámetros integrantes, se llega a:

$$\left(\frac{E}{RT_{mi}} - 1 \right) ZQ\phi(c) e^{-(E/RT_{mi})} = h'ST \quad (89)$$

Dados los valores habituales en estos sistemas, de E (> 20.000 cal/molgr) y de T_{mi} (< 1000°K) se puede despreciar la unidad frente a E/RT_{mi} con un

error menor del 10% en la cantidad contenida en el paréntesis. Así resulta:

$$\boxed{\frac{ZQ\phi(c)E}{R} \frac{e^{(-E/RT_{mi})}}{T_{mi}} = h'ST_p} \quad \text{(Temperatura de ignición espontánea)} \quad (91)$$

Ahora interesa extender la consideración a los lados del punto de tangencia. Para ello interesa tener en cuenta que la ecuación (91), comparada con la (87), representa:

$$\frac{dq_G}{dT_m} T_{mi} = \frac{dq_E}{dT_m} T_p \quad (92)$$

y que el segundo miembro, para una T_p dada, no sufrirá alteración.

Para $T_m < T_{mi}$ también es menor que la pendiente de q_E con lo que el primer miembro disminuye resultando:

$$\left(\frac{ZQ\phi(c)E}{R} \frac{e^{-E/RT_m}}{T_m} \right)_{T_m < T_{mi}} < h'ST_p \quad (93)$$

y al contrario cuanto $T_m > T_{mi}$, que es cuando queda vía libre a la ignición espontánea. Invirtiendo el razonamiento de este último caso, se puede enunciar la *condición de ignición espontánea*:

$$\boxed{\frac{ZQ\phi(c)E}{R} \frac{e^{-E/RT_m}}{T_m} > h'ST_p} \quad \text{(Condición de ignición espontánea)} \quad (94)$$

Es interesante observar que en el primer miembro de la ecuación (94) se encuentran los parámetros relacionados con el gas reaccionante y la temperatura del mismo, mientras que en el segundo se hallan los que proceden del recipiente junto con la temperatura de la pared del mismo.

Hasta el momento se han considerado preferentemente los aspectos dinámicos del balance sin tener en cuenta lo que ocurre cuando se da en el sistema la condición de ignición espontánea. Sólo se ha establecido que la variación subsiguiente de T_m con el tiempo será positiva al serlo también el calor acumulado.

El tiempo que transcurre desde que se inicia la reacción hasta que se alcanzan las condiciones críticas de paso a la detonación (velocidad de reacción y la T_{mc} correspondiente) se denomina *lapso de ignición* ($\delta\theta$) y caracteriza cinéticamente al sistema que sufre el fenómeno.

Así la temperatura de ignición indica la barrera y el lapso de ignición caracteriza el recorrido.

Los lapsos de ignición que se miden experimentalmente incluyen también el tiempo de detonación, pero éste es tan pequeño que normalmente se le puede despreciar.

Otra hipótesis es la de considerar que el estado inicial del sistema se halla representado por el punto que sobre la curva de q_A corresponde a T_{mo} despreciando el tiempo ocupado en el régimen transitorio que también es muy reducido.

Así las cosas, se puede establecer, partiendo del balance, ecuaciones (69), (72), (74) y (76), que:

$$\delta\theta = mC \frac{dT_m}{ZQ\phi(c)e^{-E/RT_m} - h'ST_m + h'ST_p} \quad (95)$$

e, integrando entre $\theta = 0$ y $\theta = \delta\theta$, se obtiene:

$$\delta\theta = \int_{T_{mo}}^{T_{mc}} \frac{mCdT_m}{ZQ\phi(c)e^{-E/RT_m} - h'ST_m + h'ST_p} \quad (96)$$

cuya integración requiere adoptar hipótesis simplificativas como se verá en el apartado 2.8.

Para finalizar el presente apartado, se van a efectuar algunas consideraciones acerca de como afectará al balance de calor estudiado, operar con un reactor cilíndrico y con flujo longitudinal de la mezcla explosiva. La necesidad de estas consideraciones surge del hecho de que, en la presente investigación, se va a utilizar un reactor tubular con flujo continuo de la mezcla explosiva intentando determinar las condiciones de ignición de la misma.

La comparación se establece entre un reactor cilíndrico lleno de mezcla gaseosa sin flujo y otro, de igual diámetro, por el que fluye la misma mezcla a diferentes velocidades. Tanto la temperatura de la pared como la del gas se supondrán iguales en todos los casos.

Analizando los elementos del balance de calor (por unidad de tiempo y volumen) se observa que la circulación solamente afecta al valor del coeficiente individual de transmisión del calor h' . Precisamente en la determinación de h' es donde han encontrado mayores dificultades los investigadores en este campo por lo que han tenido que recurrir a hipótesis y particularización. No obstante, considerando las ecuaciones que se utilizan en transmisión del calor, se puede obtener alguna orientación en el caso comparativo que se está comentando.

Hay que tener en cuenta que en el reactor sin flujo hay unas corrientes de convección natural que, cuando se efectúe enfriamiento en las paredes, tendrán dirección descendente junto a éstas y ascendentes en el centro. Estas corrientes son débiles por lo que sí dependerá mucho de la conductividad térmica del gas. Esto ha dado origen a las hipótesis de FRANK-KAMENETSKII (ver apéndice 8.2) y, en cierto modo, se manifiesta por el hecho de que en las ecuaciones de transmisión del calor por convección natural, la velocidad de circulación influye con un exponente igual a 0,25 (raíz cuarta) al valor del coeficiente h' .

Si ahora se supone la circulación ascendente, como es lo más corriente en la práctica de la mezcla explosiva a velocidades crecientes, habrá que tener en cuenta el régimen de circulación.

Para velocidades muy pequeñas el avance de la masa gaseosa se opone a los efectos favorables que puedan ejercer las corrientes de convección, ya que junto a la pared que es donde se ejercen los efectos del movimiento de los fluidos sobre la transmisión del calor, las direcciones de ambos movimientos son contrarias. Tal oposición hace que la influencia de la conductividad térmica sea aún mayor.

Para velocidades mayores, pero claramente dentro del régimen laminar de circulación, vuelve a aparecer la influencia, creciente con el caudal de alimentación, de la velocidad de circulación. No obstante, y tomando como base el hecho de que la velocidad aparece afectada por un exponente 0,4 (menor que raíz cuadrada) en las ecuaciones que dan h' para convección forzada, puede decirse que la influencia aún es débil.

Finalmente, para velocidades que determinen un régimen de circulación turbulenta, la influencia de la velocidad es muy importante. Esto se halla refrendado experimentalmente por el exponente 0,8 (casi la unidad) que afecta a las ecuaciones, como la de DITTUS-BÖLTER, que proporcionan

el h' correspondiente.

La conclusión, para el presente trabajo de investigación, está en buscar el uso de caudales tan bajos que aseguren un régimen de circulación francamente laminar, en aquella zona del reactor destinada a que se efectúe la reacción, si se quiere que los resultados, relativos a las condiciones de ignición, que se obtengan puedan compararse con aquellos que lo han sido en reactores sin circulación.

2.7. TEMPERATURA DE IGNICION RAPIDA.

Aún a primeros del presente siglo se creía que la temperatura de ignición era un dato característico de cada sustancia como pueda serlo el peso molecular. Se puede achacar la persistencia de tal idea, a que los experimentos se habían efectuado en condiciones parecidas y con métodos de precisión insuficiente para que se pusieran de manifiesto las diferencias y a no disponerse de una elaboración teórica adecuada.

Así los experimentos se efectuaban poniendo en contacto los gases, previamente calentados hasta la temperatura a ensayar, para formar la mezcla explosiva. Se observaba si había o no ignición y así, probando a diferentes temperaturas, se hallaba el "punto de ignición".

Con el avance teórico y el advenimiento de técnicas mejores se vio la falsedad que entraña la suposición arriba expuesta, estableciéndose la dependencia de la temperatura de ignición respecto de diferentes variables (tal como se hace en la ecuación 91) unas propias y otras ajenas al combustible involucrado en el fenómeno.

No obstante, los datos que anteriormente se habían obtenido, continuaban siendo interesantes a efectos de prevenir las explosiones de combustibles en minas y fábricas. Por otro lado, la determinación de T no es fácil de realizar con exactitud por tratarse de un punto semiestable como se ha visto anteriormente. Por todo ello DIXON (⁴⁵), disponiendo ya de un método eficaz como puede verse en el párrafo 2.12.1, estableció una referencia que permitiese comparar datos antiguos con los nuevos. Se trata de la *temperatura de ignición rápida* que es aquella a la que la mezcla explosiva sufre la ignición transcurrido un lapso de 0,5 seg. Como refiere COWARD (⁴⁵) esto hizo DIXON porque: ... "consideró la temperatura a que el gas se enciende con un lapso no mayor de 0,5 seg, como un

dato importante ya que se aproxima a la antigua definición de la temperatura de ignición como aquella a que deben calentarse los gases por separado para que se inflamen inmediatamente cuando se los ponga en contacto". También había de por medio una razón práctica: ... "el tiempo de 0,5 seg se mide fácilmente y por ello se ha tomado como referencia de la ignición rápida".

Así queda definida la temperatura de ignición rápida como:

$$T_{\text{ign}} = (T_m)_{\delta\theta=0,5 \text{ seg}} \quad (97)$$

En el apéndice 8.3 se incluyen datos, y fuentes bibliográficas donde encontrarlos, de temperaturas de ignición rápida de diferentes sustancias.

2.8. INFLUENCIA DE LA PRESION Y LA TEMPERATURA INICIALES SOBRE EL LAPSO DE IGNICION.

De las variables incluidas en la expresión que proporciona el valor del lapso de ignición térmica espontánea, ecuación (96), en aquellos casos y condiciones que la permiten, la presión y la temperatura iniciales de la masa gaseosa tienen especial interés, puesto que no dependen del recipiente.

La influencia de la presión se manifiesta a través de la concentración o de la función de ésta, presente en la expresión de la velocidad de reacción. Tal como se ha definido la concentración, se tiene que:

$$c = m \times \quad (98)$$

siendo m la masa (moles de mezcla total) por unidad de volumen, como anteriormente, y x la fracción molar de combustible. Teniendo en cuenta que m es la densidad molar y aplicando la ley de gases, se obtiene:

$$m = \frac{\rho}{M} = \frac{P}{RT_m} \quad (99)$$

siendo ρ la densidad del gas ($\rho = PM/RT_m$).

Admitiendo ahora que, para un caso sencillo se cumpla:

$$\phi(c) = c^n \quad (100)$$

siendo n el orden de la reacción. Con (98) y (99) en (100) se llega

$$\phi(c) = \frac{1}{R^n T_m^n} P^n x^n \quad (101)$$

que, introducida en la ecuación (96), indica la influencia de la presión y de la fracción molar del combustible sobre el lapso de ignición espontánea.

La obtención de expresiones que proporcionan el lapso de ignición en función de la presión y temperatura iniciales de la masa gaseosa, ha sido efectuada por SEMENOV y colaboradores, como puede verse en el apéndice 8.2.

Entre las hipótesis, que luego han sometido a comprobación experimental, y simplificaciones a que han necesitado recurrir, a efectos de cálculo y deducción, cabe distinguir las siguientes:

a) La diferencia entre T_p y T_{mi} no excede de unas decenas de grados en los casos de interés, por lo que en ciertos pasos de la deducción se pueden suponer iguales sin que ello introduzca un error considerable.

b) La velocidad de reacción no varía con el tiempo durante el lapso de ignición, sino que mantiene el valor que corresponde a la concentración inicial.

c) En el momento de la ignición, la reacción (consumo de reactivos) no habrá avanzado más allá de un 1% por lo que puede considerarse que la concentración permanece constante e igual a su valor inicial durante el lapso de ignición.

d) Se supone que la transmisión del calor hacia las paredes tiene lugar únicamente por conducción. (En caso de que no sea así, se acepta que el coeficiente h' será igual a una constante multiplicada por la conductividad, aunque no se considera tal eventualidad en la deducción).

e) La deducción vale también para las reacciones autocatalíticas, en que la velocidad de reacción depende también de la concentración de los productos, introduciendo una función de ésta en la expresión de la velocidad de reacción.

Considerando estas hipótesis, dedujo SEMENOV las ecuaciones siguientes. A presión constante:

$$\delta\theta = B e^{A/T_{mo}} \quad (102)$$

A temperatura constante:

$$\delta\theta = F p_0^n \quad (103)$$

siendo A, B y F constantes. Algunos autores (⁴⁶) engloban estas dos ecuaciones en una sola, cuya forma es:

$$\delta\theta = \alpha p^\beta e^{\gamma/T} \quad (104)$$

siendo α , β y γ constantes también.

En general, suele interesar aplicar logaritmos a las ecuaciones (102) y (103) ya que dan lugar a rectas, semilogarítmica y logarítmica respectivamente. Así quedan:

$$\log \delta\theta = A \frac{1}{T} + \log B \quad (105)$$

$$\log \delta\theta = -n \log p + \log F \quad (106)$$

2.9. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION INICIAL DE COMBUSTIBLE SOBRE LA IGNICION TERMICA: LIMITES DE IGNICION.

La presencia de $\phi(c)$ en las ecuaciones (94) y (96) pone de manifiesto la influencia de la concentración en la condición de ignición térmica espontánea y sobre el valor del lapso de ignición respectivamente. Ya se ha deglosado, ecuaciones (98) a (101), la parte que, en dicha influencia, corresponde a la presión y la que procede de la fracción molar del combustible. Aunque se acepte como válida la hipótesis c) del apartado anterior, lo cual resulta razonable y conveniente, subsiste la influencia del valor inicial de la citada fracción molar. Tal valor se va a denominar, en el presente apartado, concentración inicial del combustible.

En primer lugar, se va a abordar el estudio de la influencia de la concentración sobre la condición de ignición. La observación de la ecuación (94) indica que, manteniendo constante el resto de los parámetros y variables, un aumento de la concentración inicial facilitará progresivamente la ignición térmica. Haciendo lo mismo con las ecuaciones (91) y (92) se explica la existencia de un valor de la concentración, el que haga que se cumpla (91), por debajo del cual, cumpliendo la ecuación (92), no se

puede producir la ignición térmica espontánea. Así queda establecido un *límite inferior* de la concentración inicial.

Parece que concentraciones crecientes debieran seguir favoreciendo siempre la ignición térmica, pero la práctica demuestra que también existe un *límite superior* sobrepasado, el cual no tiene lugar la ignición. La explicación está en que, sobrepasada ampliamente la concentración estequiométrica, el comburente pasa a ser el reactivo controlante por ser minoritario. En este caso el exceso de combustible puede considerarse prácticamente como un gas inerte que no reacciona pero al que si hace falta calentar, tal como ocurría en la zona inferior al otro límite con el exceso de comburente. Así la situación más favorable será la correspondiente a la concentración inicial estequiométrica en que el balance de calor es óptimo respecto de la ignición térmica.

La asimetría que muestra, en la práctica, el ámbito de concentraciones incluido entre ambos límites de ignición térmica respecto de la concentración estequiométrica, indica que el fenómeno tolera mejor un exceso de combustible que uno de comburente. Esto puede deberse a que, generalmente, es mayor el tamaño de las moléculas del combustible y esto aumenta la probabilidad de colisiones eficaces. Ello favorece a la velocidad de reacción y compensa en parte los efectos inhibidores que sobre el balance térmico ejercen los excesos de concentración.

En el apéndice 8.3 se han reseñado datos sobre los límites de ignición. También se pueden encontrar correlaciones empíricas que proporcionan los límites para diferentes mezclas explosivas gaseosas en ⁽⁴⁷⁾ y diferentes formas de representar los datos en ⁽⁴⁸⁾ y ⁽⁴⁹⁾.

Entre las correlaciones presenta interés especial la de LE CHATELIER que proporciona los límites de ignición de una mezcla de combustibles en función de los de sus componentes:

$$L_m = \frac{1}{\sum_j \left(\frac{X_j}{L_j} \right)} \quad (107)$$

siendo L_m y L_j el límite de ignición, superior o inferior según se considere, de la mezcla y del componente j respectivamente. X_j es la fracción molar del componente j en la mezcla de combustibles.

La ampliación de los aspectos teóricos y prácticos acerca de los límites puede efectuarse en (50) a (53).

La influencia de la concentración inicial de combustible sobre el valor del lapso no parece haber recibido casi atención por parte de los investigadores, por lo que se advierte en la bibliografía. No obstante, por lo que cabe entreverse al considerar las ecuaciones (96) y (101), en principio debería ser parecida a la influencia de la presión, aunque en este caso habrá un efecto contrapuesto por las mismas razones que determinan la existencia del límite.

Reuniendo las dos influencias discutidas aquí, cabe deducir que la variación del lapso de ignición espontánea con la concentración inicial de combustible será como sigue. Para los límites de ignición se producirán dos discontinuidades que enviarán el valor del lapso a ∞ . En la zona intermedia, al aumentar la concentración de combustible, el lapso disminuirá hasta alcanzar un valor mínimo, cerca de la concentración estequiométrica, y aumentará después.

2.10. INFLUENCIA DE LAS SUBSTANCIAS AJENAS A LA MEZCLA COMBUSTIBLE-COMBURENTE SOBRE LAS CONDICIONES DE IGNICION.

La acción promotora o inhibidora que ejercen ciertas sustancias sobre los lapsos de ignición (y por ende en la relación lapso-temperatura y en la temperatura de ignición rápida), sobre las presiones límite a que tienen lugar diferentes fenómenos (modificaciones que introducen en el gráfico P-T de la fig. 2.13) y sobre los límites de ignición, presente interés tanto desde el punto de vista teórico (estudio de los mecanismos de reacción) como práctico (antidetonantes para motores de combustión interna, etc). Sobre este tema, véase (54) a (56).

Los efectos que ejerzan estas sustancias serán los que se deriven de su acción sobre los distintos procesos que tienen lugar en los tipos de explosión hasta aquí considerados. Así los aditivos que inician o contribuyen a iniciar cadenas y los que las terminan o contribuyen a terminarlas, acelerarán o frenarán, respectivamente, el proceso global de reacción en cadena que tenga lugar en unas condiciones dadas de temperatura y presión. De esta manera condicionan los aditivos a los fenómenos explosión y a su ámbito de existencia en el gráfico P-T.

En lo que se relaciona con el fenómeno de la ignición, se ha de tener en cuenta que el lapso que la caracteriza está ocupado por la acumulación gradual de especies activas y transmisoras, por avance de la reacción de flagrante, y de calor, esto último en el caso de la ignición térmica. Por ello la influencia de los aditivos sobre las acumulaciones citadas se traducirá en la modificación del tiempo consumido en que las mismas lleven a condiciones críticas de ignición.

Los aditivos en cuestión son frecuentemente compuestos lábiles, generadores de radicales o de sustancias fácilmente oxidables. Como ejemplos: iodo, aldehídos, peróxidos, óxidos de nitrógeno, compuestos organo metálicos e incluso las mismas partículas metálicas y sus óxidos. En otros casos se trata de sustancias inertes en sí, respecto de la reacción de combustión, pero que ejercerán una influencia por ser diluyentes, por actuar como tercer cuerpo en las colisiones triples o por sus propiedades térmicas. También cabe referirse aquí a los efectos de la pared, del recipiente en que se efectúe la reacción de combustión, considerándola así como sustancia ajena a la mezcla de combustible y comburente.

Las observaciones experimentales son complejas y a veces contradictorias si no se toma la precaución de precisar bien las condiciones de presión y temperatura en que se haga uso de los aditivos (⁵⁷) (zonas de trabajo en el diagrama P-T). Esto puede observarse en la tabla 2.1 (⁵⁷), en que se resumen de forma cualitativa los resultados obtenidos por diferentes autores, y se debe al hecho que se va a considerar en el párrafo 2.10.3, de que una misma sustancia ejerza influencias contrapuestas según las condiciones. La tabla citada indica la acción de diversos aditivos sobre las presiones límites de las zonas de llamas frías y de ignición, por lo tanto sobre la extensión de dichas zonas y sobre los lapsos de ignición y llamas frías. Se ha de entender, como se habla aquí de aumento o disminución de la amplitud de zona, que se refiere a los que producen los aditivos en el sentido de las presiones para temperaturas dadas.

A continuación se va a considerar la influencia que ejercen, sobre la ignición, sustancias *activadoras, inhibidoras, de doble acción, diluyentes* y también las presentes en las *paredes* de los recipientes.

T A B L A 2.1

INFLUENCIA DE ALGUNOS ADITIVOS SOBRE LA IGNICION Y LAS LLAMAS FRIAS

ADITIVO	TEMPERATURAS BAJAS				TEMPERATURAS ALTAS	
	Llamas frías		Ignición		Ignición	
	amplitud de la zona	lapsos	amplitud de la zona	lapsos	amplitud de la zona	lapsos
metanal	disminuye	aumentan (temperaturas inferiores) y luego disminuyen	-	-	-	disminuye
etanol y aldehídos superiores	aumenta	el de la 1ª llama fría muy disminuido	aumenta	disminuye	no varía	-
óxidos de nitrógeno	reducida (aumentando concentración) hasta desaparecer	muy aumentados (aumentando concentración)	aumentada (aumentando concentración) y reducida después	aumenta (aumentando concentración) y luego disminuye rápidamente	ampliación de las zonas de ignición en cada ignición térmica	disminuye
iodo	-	-	-	aumenta	-	disminuye
compuestos organometálicos	-	varían poco	disminuye	aumenta mucho	no varía	aumenta
metales y sus óxidos	-	aumentan mucho	disminuye	disminuye	disminuye algo	aumenta

2.10.1.- Activadores.

Son sustancias que se disocian en átomos y radicales adecuados para intervenir positivamente en las reacciones en cadena. En primera instancia, cabe citar las especies activas y transmisoras que toman parte, en unas condiciones concretas de presión y temperatura, en las reacciones citadas. Así, la adición de *peróxidos, aldehídos*, en aquellas zonas P-T en que estas sustancias actúan como transmisoras, favorece la reacción en cadena acortando los lapsos de ignición.

Otras sustancias capaces de ejercer una activación son el *vapor de sodio*, el *hexafenilatano*, los *óxidos de nitrógeno* y el *yodo* (estos dos últimos a temperaturas altas).

Como cabe esperar de estos aditivos, sus efectos se deben a que inciden favorablemente en los pasos de iniciación y ramificación.

2.10.2.- Inhibidores.

Los efectos de estas sustancias quizás se encuentran más estudiados debido al interés práctico que presenta su utilización como aditivos antidetonantes en los combustibles consumidos por los motores de explosión y turbinas de combustión.

La acción inhibidora se debe a que favorecen los procesos de terminación de las cadenas proporcionando posibilidades adicionales, en fase homogénea y por colisión binaria, a los mismos. De esta forma alargan los lapsos de ignición.

En general, se trata de sustancias que generan con facilidad otras que son portadoras de valencias libres. Estas últimas, por sí mismas o por las condiciones, son incapaces de actuar como sustancias activas (favoreciendo la reacción en cadena) pero son capaces de reaccionar con las especies activas (que toman parte en la misma) eliminándolas.

Aquí se vuelven a encontrar, aunque en otras condiciones de presión y temperatura, *los aldehídos, los óxidos de nitrógeno* y el *yodo* que son ejemplos de aditivos de doble acción y cuyo comportamiento contradictorio se comentará en el siguiente párrafo.

Entre los aditivos inhibidores más importantes se hallan los *compuestos organometálicos*, $Pb(C_2H_5)_4$, $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, etc, los *metales* (plomo, metales de transición, etc) y los *óxidos* de estos últimos.

La acción antidetonante de los compuestos organometálicos se atribuye a los metales de que son portadores y a los óxidos de éstos que se producen por reacción con el oxígeno. Esto está confirmado por el hecho experimental de que el tetraetilplomo no actúa en condiciones tales que no lleven consigo su descomposición y por los estudios realizados sobre los efectos emparejados a la introducción, en el medio reaccionante, de partículas metálicas (aerosoles, limaduras, hilos, etc). Así, el uso de los compuestos organometálicos parece ser una forma indirecta de introducir metales en un estado de dispersión que propicia la acción antidetonante de éstos.

Es abundante el trabajo experimental que se ha efectuado sobre la acción antidetonante de los metales, aunque el efectuado directamente en las cámaras de combustión de motores proporcione solamente resultados cualitativos.

A continuación, se encuentra la explicación que da SEMENOV ⁽⁵⁸⁾ para la acción de los metales, basada en la naturaleza íntima de los mismos: "En los metales los electrones se hallan deslocalizados, no estando ninguno adscrito a ningún átomo metálico en partículas. Energéticamente, los electrones se encuentran apareados sobre niveles de espaciado muy cercano. Este sistema de niveles ocupados está seguido inmediatamente por otro sistema de niveles vacantes. Así, por efecto de la agitación térmica, algunos electrones pueden excitarse fácilmente y trasladarse a niveles vacantes. Esto explica la gran conductividad térmica de los metales. Los electrones libres desapareados que se hallan sobre estos niveles de energía más elevados, proporcionan al metal las propiedades de un radical libre polivalente " ... "una superficie metálica es un radical de baja actividad ... para el que la interacción del electrón de valencia con el núcleo y con los demás electrones (es decir, la resonancia) es muy grande".

Actualmente se postula la posibilidad que la acción antidetonante de los metales tenga lugar por dos mecanismos ⁽⁵⁹⁾ completamente distintos.

En unos casos parece que la inhibición de los metales (y sus óxidos) tiene lugar cuando éstos se encuentra vaporizados, lo cual está apoyado por el hecho de que sólo actúan a temperaturas en que se encuentran en tal estado físico.

En otros casos, concretamente con los metales de transición, se presenta un efecto antidetonante pronunciado a pesar de que los metales implicados y sus óxidos no se vaporizan hasta después de la detonación. Aquí se achaca la acción inhibidora a que los metales de transición poseen niveles de excitación electrónica muy baja. El cálculo demuestra que pueden disiparse cantidades importantes de energía por emisión de luz en los gases quemados, de forma que éstos se hallan sometidos a un enfriamiento adicional atenuante de la detonación (ver apartado 2.6).

2.10.3.- Substancias de doble acción.

El presente párrafo se dedica a comentar el comportamiento de aditivos que actúan como activadores o inhibidores, según las condiciones, principalmente de temperatura, en que se los utilice. Es frecuente que tal actuación sea de inhibición en las temperaturas bajas y de activación en las altas. Esto parece explicarse, en general, indicando que se trata de substancias capaces de generar radicales libres que son poco activos, a bajas temperaturas, para participar en las reacciones de iniciación y ramificación pero lo suficiente para colaborar en las de terminación por colisión doble. Al elevarse la temperatura, tales radicales sufren una activación creciente hasta el punto de hacerlos capaces de reaccionar además con especies no activas. Así llegan a participar positivamente en la reacción en cadena cuando este efecto último prevalece sobre el anterior. Este predominio es favorecido además, por el hecho de que son más probables las colisiones dobles de los radicales libres procedentes del aditivo con las especies inactivas que con las activas, dada la menor concentración de éstas últimas. En otras palabras, una vez superada la barrera de excitación térmica que separa, para estos radicales, la inactividad, es mucho más probable (y estadísticamente esto supone una mayor eficacia real) la acción activadora que la inhibidora.

A continuación se incluyen varios ejemplos importantes. Se han encuadrado en el presente párrafo para mostrar su comportamiento en conjunto.

El *iodo* es un buen ejemplo de aditivo con doble función. Su molécula actúa como inhibidora ya que las especies activas reaccionan fácilmente con ella debido a la debilidad del enlace I-I. Esta acción inhibidora es tá reforzada porque los átomos de iodo producidos son también especie inactiva, a temperaturas bajas, incapaz de arrancar H* pero capaz de co-

laborar en la terminación homogénea de las cadenas.

A temperaturas elevadas los átomos citados son ya capaces de arrancar un átomo de hidrógeno a una molécula RH siempre que el enlace no sea demasiado fuerte. De esta forma se acelera la reacción.

El doble funcionamiento del iodo se observa en el caso de la oxidación del metano. Así, a temperaturas relativamente bajas (340°C), la adición de iodo (0,3%) hace aumentar el lapso de ignición de 14 a 135 min. Si se aumenta la temperatura (hasta 447°C) la presencia de este aditivo (2%) acorta el lapso de ignición.

Los *óxidos de nitrógeno* producen efectos similares. La molécula de NO es un radical latente, a temperatura baja, debido a que el electrón de valencia salta entre el N y el O formando un enlace monoelectrónico adicional entre ambos. Así, si dicha molécula choca con un radical libre, se efectúa con facilidad una adición actuando aquella como inhibidor acentuado de la reacción en cadena.

El efecto activador del NO aparece a temperaturas elevadas cuando su molécula es capaz de reaccionar con especies inactivas generando otras activas.

Los *aldehídos* ejercen una influencia muy diferente que depende, además de las condiciones, de su naturaleza.

El *metanal*, en cantidades no muy pequeñas ejerce una acción inhibidora en la parte baja izquierda (temperaturas y presiones bajas) de la zona de las llamas frías y activadora en el resto de la zona. A temperaturas elevadas acorta el lapso de ignición.

El *etanal* y, en general, los *aldehídos superiores* presentan una acción diferente ya que, a bajas temperaturas, acortan los lapsos de ignición y de aparición de las llamas frías. A temperaturas elevadas parecen influir poco o nada sobre la ignición.

El comportamiento experimental de los aldehídos, aquí descrito, es difícil de interpretar de una forma completa. Parece hallarse condicionado por la variación, con la temperatura, de la capacidad para actuar como especie transmisora, y porque encuentre oportunidad de intervenir como tal en el mecanismo de reacciones imperante a una temperatura dada.

2.10.4.- Substancias inertes.

Estas sustancias, a pesar de no tomar parte activa en las reacciones en cadena, suelen ejercer, indirectamente, una influencia inhibidora sobre las mismas.

El efecto de rebajar la concentración de reactantes, que la adición de sustancias inertes trae consigo, actúa de tres formas sobre la ignición.

Por un lado cabe esperar un aumento de la probabilidad de colisiones estériles que no favorece precisamente a las reacciones en cadena.

Igualmente se ven aumentadas las probabilidades de las colisiones triples que participan en la terminación homogénea. Esto está corroborado experimentalmente, ya que se ha demostrado la gran eficacia de las moléculas de *vapor de agua* como tercer cuerpo en las colisiones triples que colaboran en la citada terminación de las cadenas.

Otro aspecto de la acción inhibidora, que acompaña a la dilución, está relacionado con el balance de calor (ver apartado 2.6) y atañe concretamente a la ignición térmica. Para un valor dado de la relación entre las concentraciones de combustible y comburente, una concentración creciente de una sustancia inerte supone una disminución, también creciente, del calor generado en la unidad de masa gaseosa total. El efecto es semejante al que introduce, cuando se trata solamente de la mezcla de combustible y comburente, el exceso de uno de estos reactantes. El calor acumulado, por unidad de tiempo, será menor por lo que, para que se alcance la temperatura crítica se necesitará un tiempo (lapso) mayor. La influencia desfavorable de los gases inertes sobre el balance de calor está acentuada por la disminución, debida a los dos efectos comentados en primer lugar, de la velocidad de reacción.

La experimentación ha demostrado la concomitancia de estos efectos desfavorables. Los límites de ignición de un gas combustible son mucho más estrechos en aire que en oxígeno (ver tablas 8.1 y 8.2). Aún resultan más estrechos cuando se añaden diluyentes incombustibles como CO_2 , vapor de agua, N_2 , He, Ar, etc. La adición de una misma cantidad de estos diluyentes a una misma mezcla combustible produce unos efectos desfavorables, sobre los límites, que se han mostrado ser proporcionales al calor específico de cada uno de aquellos.

2.10.5.- La pared.

En la práctica experimental se puede operar con o sin aditivos de los que hasta ahora se han considerado, pero lo que resulta prácticamente im posible es eludir la presencia de unas paredes que confinen el sistema reaccionante. Ello hace que sea importante estudiar las influencias que pueden ejercer las paredes del recipiente sobre las reacciones que tienen lugar en el interior del mismo.

En el comportamiento de las paredes se encuentran los mismos fenómenos (activación o inhibición) y gran parte de las sustancias (metales, óxidos, etc) que se han considerado hasta ahora. No obstante, aquí se presentan características peculiares debidas a la naturaleza sólida y espacialmente localizada (inmovilidad, anclaje y continuidad) de las partícu las que integran la superficie de una pared. En el presente párrafo se van a comentar algunos aspectos de esta peculiaridad.

El hecho del estado sólido de las paredes impone que su interacción con el sistema gaseoso reaccionante sea siempre por vía de reacciones he terogéneas. Esto trasciende a las reacciones de iniciación y de terminación. Efectivamente, está experimentalmente demostrado que la generación de radicales libres sobre la pared y la terminación de las cadenas sobre la misma dependen mucho de la naturaleza y el estado de la capa superficial. Como ejemplo de esta corroboración experimental cabe citar, entre otros muchos, la que se desprende de experimentos efectuados con el méto do del pirómetro (ver apartado 2.12) al comparar los resultados obtenidos con bulbos de diferentes materiales. Incluso utilizando bulbos de cuarzo, material caracterizado por su inactividad química, solamente se obtienen resultados constantes tomando la precaución de reproducir siempre el mismo estado (residuos de experimentos anteriores, etc) de las pa redes, y es posible obtener resultados diferentes con un mismo recipiente, según su tratamiento con diversos reactivos. También es ilustrativo el hecho de que se produzcan variaciones de color, indicativas de cambios en los estados de valencia, en paredes recubiertas de óxidos de molibdeno.

Son típicos los efectos que, en los distintos fenómenos de explosión, producen paredes recubiertas por *sales* (ClK por ejemplo), *metales*, *semi* *conductores*, etc.

Parece ser a que, por efecto de la excitación térmica o luminosa, se producen alteraciones en la distribución de cargas eléctricas entre los átomos o iones que forman la red cristalina de la pared. Así se crean, de forma pasajera y más o menos localizada, valencias libres capaces de tomar parte, con la limitación de hallarse ancladas sobre la pared, en las reacciones en cadena. Así intervienen en la iniciación heterogénea (si son capaces de atacar eficazmente a las especies inactivas) y en la terminación heterogénea (reaccionando con especies activas y transmisoras), preponderando una y otra forma de intervención según la naturaleza de la pared y el nivel de excitación alcanzado (tal como se ha visto para otros aditivos antes considerados).

La inmovilidad de las paredes proporciona otra peculiaridad. Se trata de la intervención, que puede ser muy importante, de fenómenos relacionados con la adsorción de la superficie, poco propicias a los fenómenos de transporte. Para estudiar este aspecto se recurre al uso de la probabilidad de captura (con reacción subsiguiente) de partículas por la pared, (ϵ), que varía entre 0 y 1.

Así, se considera que la velocidad del proceso heterogéneo global está integrada por dos términos aditivos. Uno se deberá a la velocidad con que las moléculas gaseosas se acercan a la pared por difusión a través de la película laminar. El otro será el de la propia reacción heterogénea.

Cuando ϵ es muy baja, el tiempo requerido para la difusión de las partículas hacia la pared es muy inferior al necesario para la reacción heterogénea y el proceso global se halla controlado por la cinética de ésta.

Cuando ϵ se halla cerca de la unidad, por el contrario, el tiempo consumido en verificar la reacción es muy reducido comparado con el de difusión, controlando este último fenómeno el proceso global.

Se ha demostrado que ϵ aumenta con la temperatura, lo cual refuerza la idea de que el proceso de captura es de naturaleza química.

Queda aún por mencionar que, debido a su carácter superficial, la velocidad de reacción en estos procesos es proporcional al área de pared que interviene. Considerando lo que ocurre en la unidad de volumen y que, en el caso frecuente de un reactor cilíndrico, la relación área/volumen vale $4/D$, se aprecia que la influencia de la pared es inversamente proporcional al diámetro. Esto forma parte de la influencia que, sobre los fe-

nómenos de explosión, ejercen las dimensiones del reactor.

Finalmente, hay que indicar la influencia que la pared, como vía para la eliminación de calor desde el medio reaccionante, ejerce sobre la ignición térmica. Se vuelve a considerar la unidad de volumen de reacción, vuelve a aparecer la relación área/volumen, y se desprende la conclusión que el área de transmisión, por unidad de volumen cilíndrico, es inversamente proporcional al diámetro. Por otro lado, el estado de la pared, en lo que a rugosidad se refiere, puede influir de forma sensible sobre el coeficiente individual de transmisión del calor, sobre todo cuando la mezcla reaccionante se halle en circulación.

Un aspecto muy interesante del estudio de la acción de las paredes sobre las reacciones explosivas, es el de que esté sirviendo para aclarar ciertos tipos de procesos de catálisis heterogénea.

2.11. INTERES PRACTICO DE LA DETERMINACION DE CONDICIONES DE IGNICION.

La realización de estas determinaciones, junto con la interpretación de los resultados que de ellas se obtienen, presenta una doble vertiente en lo que a su interés se refiere. Por un lado contribuye a un mejor conocimiento de los procesos y fenómenos implicados, aclarando muchas cuestiones relacionadas con los mecanismos y la cinética de las reacciones químicas (y nucleares puesto que se ha establecido la semejanza correspondiente) en cadena que hoy acaparan la atención de múltiples y excelentes escuelas de investigadores. Por otra parte, presenta un interés de tipo práctico, que atañe a nuestro punto de vista técnico, dentro de varios campos que se van a mencionar a continuación.

Históricamente, las primeras investigaciones acerca de estas determinaciones presentan un nexo muy claro con aspectos de la seguridad de trabajo en fábricas y minas, conexión que aún hoy se mantiene. El peligro de explosión existente en las minas de carbón, por causa del grisú, y en las plantas químicas, por efecto de la presencia de gases y vapores capaces de formar mezclas explosivas en el ambiente y en los recipientes, impuso en principio la necesidad de estas determinaciones espoleando a la investigación en este aspecto. Posteriormente otros centros de interés técnico se han unido al de la seguridad.

El desarrollo de los motores Otto y Diesel, así como la selección y

preparación de combustibles que los hagan funcionar correctamente, está muy relacionado con estas determinaciones así como con el estudio de dis tintas formas, ⁽⁶⁰⁾ y ⁽⁶¹⁾, de iniciar las reacciones explosivas.

Otro tanto se puede decir de la relación con el desarrollo de motores de turbinas de combustión, de reacción y cohetes que tanta actualidad tie nen. Así la evolución de estos ingenios ha extendido la necesidad de efec tuar medidas con combustibles (amoníaco, hidracina, diborano, metales, etc) y comburentes (ozono, ácido nítrico, fluor) que hasta ahora no eran usuales. Hoy día son precisamente las entidades encargadas del desarrollo de cohetes las que llevan el peso de la mayor parte de la investigación sobre la combustión y explosiones.

Tanto en los aspectos técnicos mencionados como en otros relacionados con el diseño de hornos, quemadores, etc, la investigación relativa a la ignición interacciona mucho con aquella que se ocupa de los fenómenos de llama, ⁽⁸⁾ y ⁽⁶²⁾.

2.12. DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS CONDICIONES DE IGNICION.

En el presente apartado se va a pasar revista a los diferentes procedimientos experimentales utilizados hasta el presente para determinar con diciones de ignición. La finalidad perseguida está en establecer las características y ámbitos de aplicación de dichos procedimientos para luego poder caracterizar y situar, por comparación, el método que se propone en el presente trabajo.

Los métodos experimentales van encaminados a la determinación de la relación existente entre la temperatura y los lapsos de ignición aunque, partiendo de mezclas de concentraciones adecuadas, pueden también determinarse límites de ignición. En algunos casos, mediante la aplicación de técnicas de análisis adecuadas (espectrofotometría, etc), se estudia tam bién la evolución del sistema reaccionante determinando la de las especies (iniciales, intermedias, finales, inactivas, activas, transmisoras, etc) involucradas en los fenómenos de explosión.

A la vista de la naturaleza de las reacciones que se producen en los diferentes fenómenos de explosión, pueden plantearse los requerimientos que debe cumplir un método para determinación de las condiciones de igni ción:

a) Conviene partir de una mezcla homogénea de combustible y comburente.

b) Se debe llevar dicha mezcla a las condiciones elegidas para la experimentación, de forma instantánea y uniforme.

c) Las condiciones elegidas deben mantenerse constantes hasta que tenga lugar la ignición.

d) El método debe permitir trabajar en condiciones adiabáticas para eliminar la influencia de las pérdidas de calor a través de las paredes.

e) Se deben evitar, o poder controlar si interesa su medida, los efectos que las paredes pueden ejercer, desde el punto de vista químico, sobre el sistema reaccionante.

f) Es necesario disponer de una medición precisa de los lapsos de tiempo sin que se incluyan en éstos los tiempos muertos debidos a operaciones preliminares (mezclado y transvadado de los gases, etc).

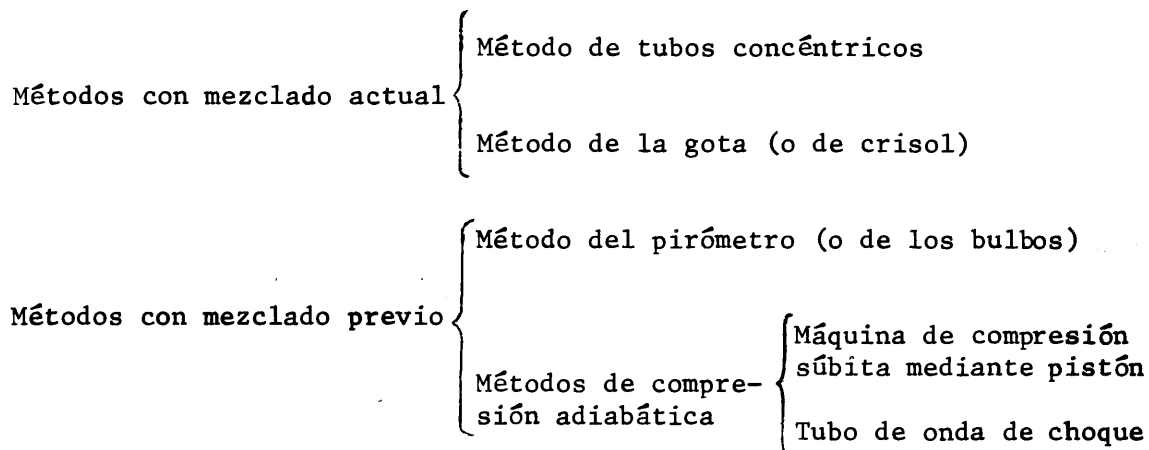
g) Es importante también poder medir o calcular con precisión las condiciones reales en las que tienen lugar estos fenómenos.

h) Se ha de procurar eliminar las reacciones que puedan tener lugar entre los reactantes antes de que hayan alcanzado las condiciones deseadas, de forma que sean éstos, en las concentraciones dispuestas, y no otros productos intermedios o finales los que inicien las reacciones.

Con el enunciado de estas condiciones ha quedado definido un método excelente pero, por desgracia, bastante utópico. En la práctica hay que contentarse con utilizar procedimientos experimentales que cumplan algunas de las condiciones y en los que el incumplimiento de otras se reduce en lo posible dentro de lo que permiten limitaciones prácticas inevitables. En otros casos se subsanan tales inconvenientes considerando, en la interpretación subsiguiente de los resultados obtenidos, las correcciones adecuadas. Ello origina que los resultados que podrán encontrarse en la bibliografía no siempre serán los concordantes que fuere de desear, ya que no siempre es posible efectuar tales correcciones con la perfección necesaria y a veces los métodos no proporcionan resultados comparables.

Los procedimientos utilizados hasta ahora se suelen clasificar atendiendo a que la mezcla de los gases, combustible y comburente, se efectúe de forma *actual*, en el instante de ir a efectuar la reacción explosiva, o que exista un mezclado *previo* de los mismos. La clasificación es la si-

guiente:



Los procedimientos con mezclado actual presentan la ventaja de que el experimento parte de la mezcla recién preparada con lo que se evita el avance previo de reacciones de deflagración. Los inconvenientes están en que no se trabaja con una mezcla previamente homogeneizada por lo que los lapsos medidos incluirán cierto tiempo de mezclado y además, al no ser éste perfecto, no se conoce bien la concentración local a que tiene lugar la ignición y solamente se sabe la concentración global determinada por los caudales de combustible y comburente. Por otro lado, y debido a la falta de homogeneización ya citada, la medida de la temperatura correspondiente a la ignición es también imprecisa.

Las ventajas e inconvenientes de los métodos con mezclado previo son, evidentemente, inversos a los que presentan los métodos de mezclado actual.

2.12.1.- El método de tubos concéntricos.

Este procedimiento ⁽⁶³⁾ a ⁽⁶⁵⁾, fue desarrollado por DIXON ⁽⁶³⁾. El aparato, después de múltiples perfeccionamientos efectuados por su inventor, es tal como lo muestra la fig. 2.15.

Consta de un tubo de sílice vidriada A que se calienta exteriormente mediante un arrollamiento de hilo de nicrom situado sobre otro tubo concéntrico B. Exterior a todo esto lleva un aislamiento a base de kieselguhr C y una carcasa externa D. Las platinas inferior y superior, sujetas mediante 12 juegos de espárrago y tuercas, mantienen la solidez y estanqueidad del montaje.

En la vaina de sílice H se halla situado un termómetro de resistencia.

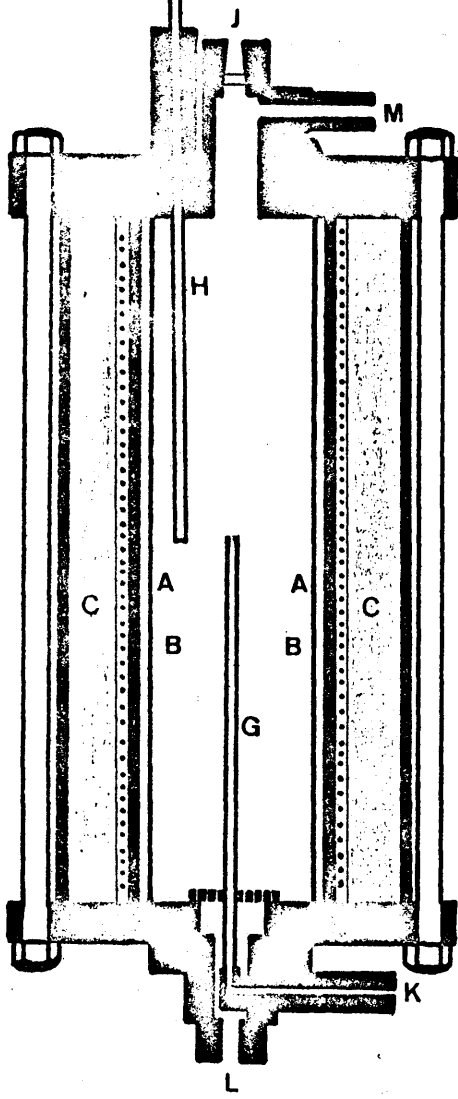


FIG. 2.15

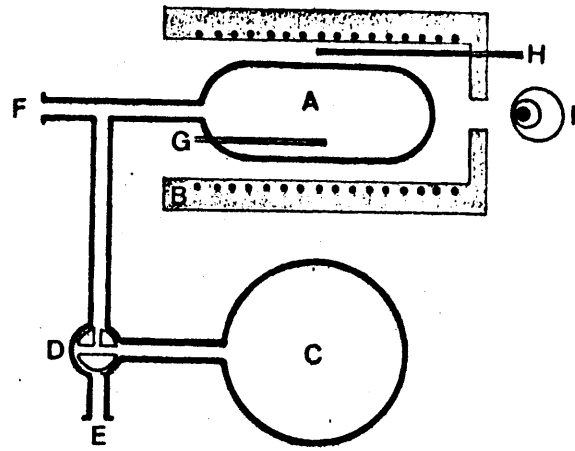


FIG. 2.16

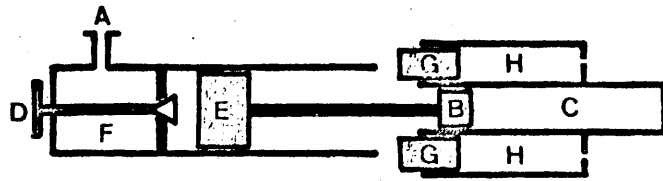


FIG. 2.17

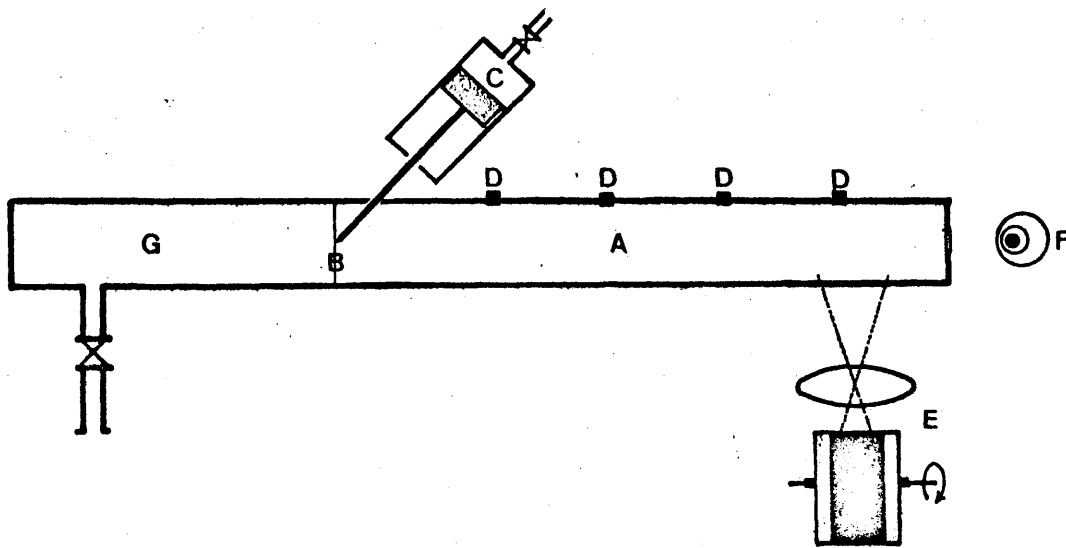


FIG. 2.18

La ignición se observa visualmente por la ventanilla de cristal J con la ayuda de un espejo.

El gas inflamable entra por la conexión K al tubo concéntrico G, también de sílice, y pasa a la cámara de combustión por un pequeño orificio que éste lleva en su extremo superior. El gas comburente penetra por L y, atravesando una placa perforada de distribución, accede a la cámara de combustión. Los gases residuales de combustión, así como los que no la hayan sufrido, se purgan de la cámara por la tubuladura M.

El acceso y la salida de los gases se controlan mediante válvulas adecuadas midiéndose también los caudales. Para poder conectar y desconectar rápidamente el combustible, y poder regular el caudal de este objeto de que se produzca una llama de altura normalizada, se dispone otro aparato gemelo conectado en paralelo y alternativamente mediante una válvula de tres vías.

El aparato se utiliza para determinar lapsos de ignición a diferentes temperaturas y presiones. La temperatura se va haciendo aumentar lentamente hasta un valor prefijado, mientras una corriente del comburente atraviesa la cámara de combustión con un caudal igual al que deberá usarse en el experimento. Una vez alcanzado el valor deseado de temperatura, se hace entrar el combustible accionando rápidamente la válvula de tres vías. El lapso de ignición se mide como el tiempo transcurrido entre tal accionamiento y la aparición de llama en el orificio del tubo G. Formada la llama y efectuada la medida se vuelve a accionar la válvula citada para evitar que el efecto prolongado de la llama sobrecaliente el tubo G. Después de dejar un tiempo para que se arrastren los residuos de combustión, puede efectuarse otra medida.

De esta forma se efectúan conjuntos de medidas, a temperaturas crecientes, hasta que se alcanza la correspondiente a un lapso de 0,5 seg.

El autor citado y sus colaboradores han efectuado determinaciones en un ámbito de presiones desde 50 mm Hg hasta 11 atm. y un margen de temperaturas comprendido entre 100 y 950°C, lo cual dice mucho en favor de este método en lo relativo a la gran amplitud de su campo de aplicación.

En la referencia (65) se describe una variante con el tubo exterior transparente que trabaja con flujo continuo y en la que el lapso se calcula a partir de la velocidad media de avance de los gases por el tubo y de la distancia a la que se produce la ignición manifestada por la llama

estabilizada. Aquí se precalienta previamente el comburente hasta una temperatura tal que, al mezclarlo con el combustible, la mezcla resultante se encuentre a la temperatura deseada.

2.12.2.- El método de la gota.

Este procedimiento, (⁶⁶) a (⁶⁹) se utiliza para determinar temperaturas y lapsos de ignición de combustibles poco volátiles, a partir de cuyos vapores es difícil preparar mezclas con el comburente de composiciones situadas dentro de los límites de ignición. También puede efectuarse determinaciones con gases licuados.

El método en dejar caer en un crisol, previamente calentado a la temperatura elegida, una gota del líquido o gas licuado a ensayar. El crisol se hallará en el seno del gas comburente.

Existen distintas variantes de este método pero todas ellas lo que miden es la temperatura a que se han de llevar los vapores del combustible para que se inflamen espontáneamente en el seno del comburente.

Es un método muy sencillo pero requiere gran normalización en el aparato y su manejo para que los resultados sean comparables y reproducibles. En principio se lo puede asimilar al de tubos concéntricos y de hecho los resultados que se obtienen con el procedimiento de la gota son solamente algo diferentes. No obstante, debido a operar con gotas de líquido, el ámbito de aplicación del método de la gota resulta más reducido y además los inconvenientes derivados del mezclado actual quedan acentuados.

2.12.3.- El método del pirómetro.

Este método, (⁷⁰) y (⁷¹), fue ideado por MALLARD y LE CHATELIER a finales del siglo pasado habiéndosele incorporado posteriormente el uso de accesorios que lo han mejorado sensiblemente.

El aparato, fig. 2.16, se halla integrado por un reactor A que es un bulbo de cuarzo o vidrio, puede ser también de metal aunque no es recomendable por no ser transparente y por los efectos de pared, situado en un horno eléctrico B. El bulbo se conecta, por la tubuladura F, a un registrador de presión y lleva acoplado en su interior un termómetro de resistencia de platino G enfundado en cuarzo para evitar la acción catalítica de este metal. Así pueden registrarse los valores de la presión y

temperatura reinantes dentro del bulbo. Otro termómetro H, de termopar, indica la temperatura en el exterior del bulbo.

La mezcla gaseosa a ensayar se almacena en un balón C. La tubuladura E sirve para dar conexión a una bomba de vacío. La célula fotoeléctrica I recogerá los posibles fenómenos luminosos (llamas).

Para realizar el experimento, se carga la mezcla en el balón C y se lo aísla mediante la válvula de tres vías D dando, a la vez, conexión del bulbo con la bomba de vacío que hará disminuir la presión en ese hasta un valor ligeramente inferior al deseado en el ensayo.

Una vez conseguidas las condiciones, presión y temperatura predeterminadas, se acciona la válvula D desconectando la bomba de vacío y permitiendo el acceso de la mezcla a ensayar desde el balón C hasta el reactor.

Con el fin de fijar la forma precisa el momento en que se efectúa la introducción de la mezcla en el bulbo, la válvula D se halla dotada de accionamiento electromagnético.

Las reacciones previas, debidas a hallarse los reactantes previamente mezclados, se minimizan manteniendo el balón de almacenaje a baja temperatura.

El tiempo medido entre el accionamiento de la válvula y el momento de la ignición incluye necesariamente el invertido en el traslado de la mezcla desde el balón al reactor. Ello hace que el procedimiento sea más interesante para efectuar el estudio de reacciones lentas, de lapso elevado, en las que el tiempo de traslado es despreciable frente al lapso. Así, a pesar de que se han efectuado determinaciones en las más diversas condiciones de presión y temperatura, este método resulta especialmente indicado para estudiar los fenómenos de llamas frías y de la zona de las tres presiones límite.

2.12.4.- El método de la máquina de compresión súbita.

Este procedimiento, ideado por NERNST y puesto en práctica por FALK, ha sido desarrollado y utilizado por DIXON, TIZARD, PYE, etc (72) y (73) que construyeron máquinas en las que el pistón era accionado mecánicamente por un sistema de biela.

Las máquinas actuales, fig. 2.17, accionan el pistón principal B que cierra la cámara de combustión C, de forma neumática mediante un pistón auxiliar E. Para ello se llena previamente el compartimento F con aire a

presión muy elevada. En el momento en que se desee realizar la compresión súbita se acciona la válvula D con lo que el aire pasa al cilindro de impulsión actuando sobre el pistón E.

La detención del sistema que forman los dos pistones solidarios, cuando se esté a punto de alcanzar (en la cámara de combustión C) la compresión máxima (volumen mínimo) deseada, se consigue por el choque del pistón E con unos amortiguadores G. Estos amortiguadores funcionan porque su avance es frenado progresivamente por la contrapresión que, en las cámaras H, origina dicho avance.

Desde el punto de vista de los experimentos que se desean realizar con ella, la máquina deberá poseer las siguientes características: a) obtención de una velocidad de compresión muy elevada, limitada no obstante, a algunas decenas de m/seg para evitar la creación de ondas de choque de demasiado intensas en la cámara de combustión; b) inmovilización instantánea del pistón, con posibilidad de que éste se quede fijo durante el experimento, después de haber realizado la compresión; c) buena estanqueidad de la cámara de combustión pero sin recurrir a ningún tipo de engrasado del pistón B; d) reducción al mínimo de la transmisión del calor a través de las paredes de la cámara de combustión. Todas estas exigencias junto con las condiciones tan duras a que se someten los materiales utilizados en la construcción de estas máquinas, hacen que este método no sea muy usual.

El fundamento del método está en que si se comprime adiabáticamente una mezcla gaseosa hasta un punto predeterminado, se pueden calcular la temperatura y la presión finales según:

$$(P_2/P_1) = (V_2/V_1)^\gamma \quad (108)$$

$$(T_2/T_1) = (V_2/V_1)^{\gamma-1} \quad (109)$$

aunque actualmente se prefiere disponer en la cámara un elemento sensible a la presión (véase en el siguiente apartado) y registrar esta variable de forma que se conozca su valor final. Así se calculará la temperatura final de acuerdo con:

$$(T_2/T_1) = (P_2/P_1) (V_1/V_2) \quad (110)$$

evitando el uso de γ difícil de conocer en gran parte de los casos.

Además del elemento sensible a la presión, la cámara de combustión pue de ir provista de mirillas para la observación y detección de fenómenos luminosos y de dispositivos para la toma de muestras. Ultimamente se han acoplado también sistemas que pueden realizar análisis instantáneos en cualquier momento del lapso de ignición.

El método, como se desprende de su fundamento práctico, está especial-mente indicado para experimentos a presiones y temperaturas medias y elevadas (hasta 40 atm y 700°C).

2.12.5.- Método del tubo de ondas de choque.

Se trata de un procedimiento, (⁷⁴) a (⁷⁷), bastante delicado pero de gran interés por las siguientes razones: a) se pueden medir lapsos de ignición muy cortos; b) se lleva la mezcla reaccionante de forma práctica-mente instantánea desde unas condiciones iniciales, en las que el avance de las reacciones es casi nulo, a las condiciones de reacción predeterminadas; c) tal instantaneidad hace que la transmisión del calor hacia las paredes, siempre que se utilice un tubo de diámetro adecuado, sea despreciable con lo que se consigue un adiabatismo casi perfecto.

El aparato, fig. 2.18, consta de un tubo dividido en dos cámaras, la de reacción A y una auxiliar G, que se hallan separadas por un diafragma B. En la cámara A se dispone la mezcla a ensayar. La cámara G se carga con un gas a presión o se realiza en ella el vacío. El diafragma B, de celofán, chapa de cobre, papel, etc, se calcula de forma que se rompa a una diferencia de presiones determinada o bien se rompe por incisión de una aguja percutora accionada por un mecanismo neumático auxiliar C.

La rotura del diafragma B origina una onda mecánica de choque, cuya intensidad y velocidad de propagación dependen de las presiones en ambos compartimentos, de las dimensiones de los mismos, etc. En términos ener-géticos el choque en sí no es muy intenso pero lo interesante es que la onda está muy localizada y se mueve con una velocidad suficiente para asegurar unas condiciones casi perfectamente adiabáticas. En tales condiciones, regiones muy pequeñas de la mezcla reaccionante se ven sometidas, durante un tiempo muy corto, a un calentamiento adiabático muy rápido. No se puede hablar, en sentido estricto, de temperatura en un sistema de este tipo, que no se halla en equilibrio, pero sí puede hacerse referencia

a un aumento y disminución, súbitos y consecutivos de la energía cinética media y por lo tanto de la "temperatura cinética" correspondiente. Tal diferenciación se debe al hecho de que la agitación molecular es, en este caso, de origen mecánico y no térmico. De esta forma se consigue, de forma local e instantánea, un estado de agitación molecular (con sus secuelas de colisiones, generación de especies activas, etc, equivalentes a las que tienen lugar en la agitación de origen térmico) equiparable al conseguido con temperaturas de hasta varios millares de grados. Como el efecto es de muy corta duración, el gas retorna rápidamente a sus condiciones iniciales (anteriores al paso de la onda) pero habiéndose creado en su seno cierta cantidad de especies activas y transmisoras. Si se efectúan observaciones inmediatamente después del paso de la onda es posible detectar, mediante métodos ópticos, la presencia y la velocidad de transformación de las especies activas y transmisoras formadas. Por otro lado, el rápido retorno a las condiciones iniciales, baja temperatura sobre todo, origina una "congelación" de las reacciones. Así pueden estudiarse reacciones muy rápidas en condiciones de altas presiones y temperaturas.

Muy variados son los accesorios que pueden adaptarse a este aparato cuyo funcionamiento les impone la condición de que posean tiempos de respuesta muy cortos. En la fig. 2.18 se han representado elementos sensibles a la presión D piezo-eléctricos (cristales de cuarzo o de titanato de bario) para seguir el avance de la onda de choque y poder calcular su velocidad y características. También puede hacerse uso de elementos detectores de la ionización, termistores, detectores ópticos, condensadores, etc, para éste y otros fines. También se ha representado un dispositivo E de registro fotográfico por tambor rotatorio, así como una célula fotoeléctrica F, para poder detectar y seguir la evolución de los fenómenos luminosos que acompañen a la reacción.

Muchas veces se eligen las condiciones de trabajo de forma que pueda estudiarse la reacción en el paso de la onda principal y luego al paso de la onda reflejada sobre el fondo del compartimento A. Así se pretende que la ignición tenga lugar después de esta segunda pasada reservando la primera para estudiar las reacciones en su evolución inicial. Ello complica algo el cálculo de las condiciones pero tiene ventajas interesantes.

Como se va viendo, el presente método proporciona múltiples posibilidades en sus dispositivos experimentales, aplicaciones y formas de operar.

En la referencia (76) se encuentra una discusión sobre el cálculo de condiciones y velocidades de propagación. En la referencia (77) hay un ejem plo excelente de la aplicación de este método con un montaje experimental muy completo. Finalmente, en las referencias (75) a (77) puede encontrarse cuantiosa bibliografía sobre este procedimiento.

2.12.6.- Dominios de utilización de los métodos de determinación descritos.

En el presente párrafo se pretende situar, de acuerdo con sus caracte rísticas peculiares, los dominios en que resulta más adecuado el uso de cada uno de los métodos descritos anteriormente. Tales dominios se han definido teniendo en cuenta tres variables: presión, temperatura y magni tud de los lapsos.

En la fig. 2.19 (78) se han representado dichos dominios sobre la grá fica P-T de tipo general de la fig. 2.13.

Respecto de la magnitud del lapso, que también condiciona la situación de los dominios en el gráfico P-T, hay que resaltar lo siguiente:

a) *El método de tubos concéntricos* se halla limitado a valores del lapso comprendidos entre 0,5 mseg y varios segundos.

b) *El método del pirómetro* proporciona buenos resultados en las zo nas en que las reacciones son lentas, lapsos prolongados, ya que enton ces los tiempos muertos de transvase se hacen despreciables.

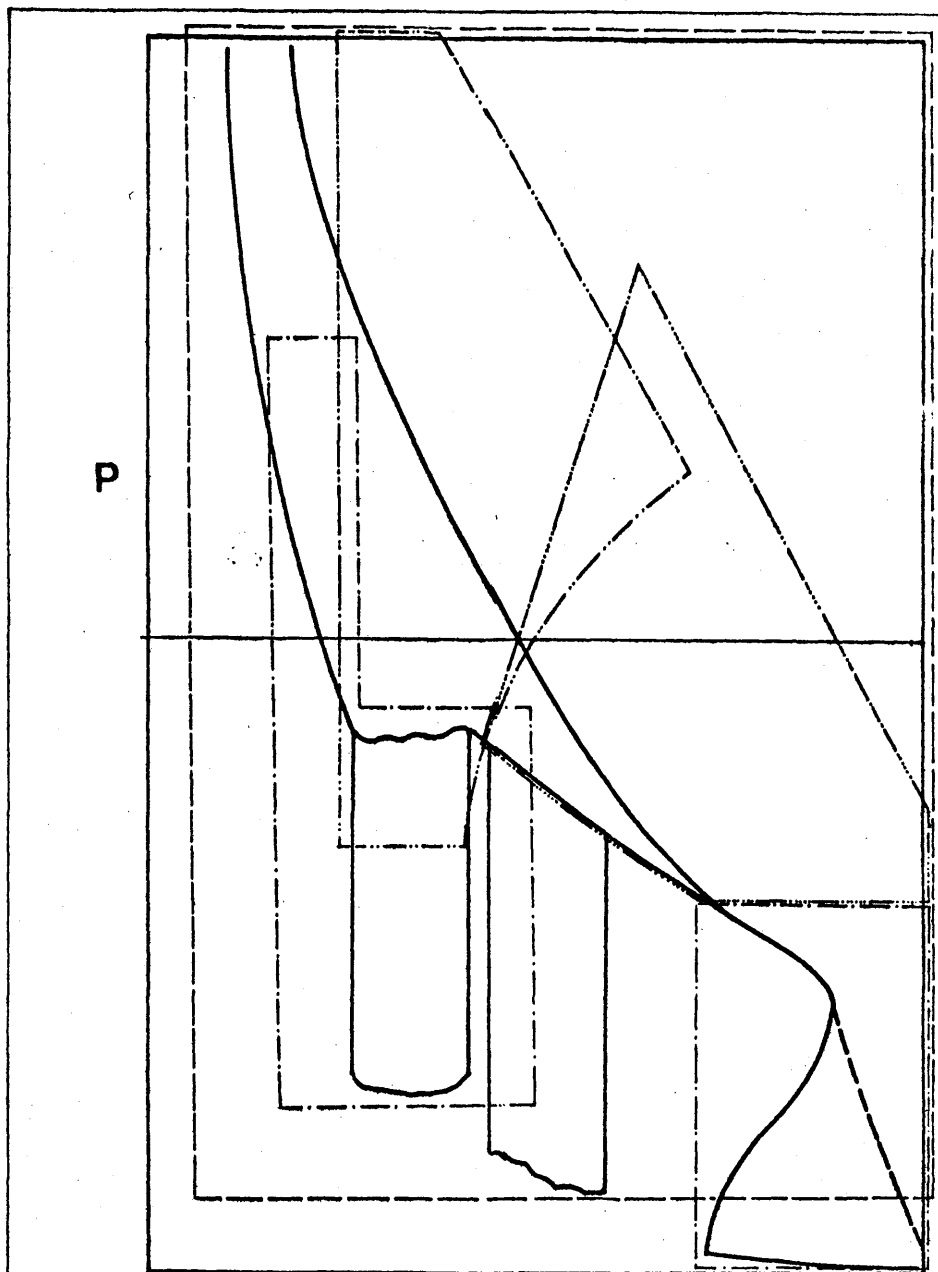
c) *La máquina de compresión súbita* proporciona buenas medidas de lapsos comprendidos entre 1 y 100 mseg.

d) *El tubo de ondas de choque* resulta especialmente indicado para realizar medidas en reacciones muy rápidas, siendo su margen de aplicación el comprendido entre 10 y 2000 mseg.

2.13. EL METODO PROPUESTO EN EL PRESENTE TRABAJO.

En términos generales, se trata de un método continuo para la determi nación de las condiciones (lapsos, temperaturas y límites) de ignición de combustibles en fase gaseosa, aplicando la técnica del lecho fluidiza do.

La parte más importante del dispositivo experimental es un reactor ver tical de tipo tubular en cuya parte inferior va dispuesto un lecho de só



T

METODOS:

 Tubos concéntricos.

 Pirómetro.

 Máquina de compresión rápida.


 Tubo de ondas de choque.

FIG. 2.19

lido granular inerte que será fluidizado por el avance ascendente de la propia mezcla explosiva. Está dotado de medios de calefacción eléctrica, exteriores a la pared del tubo, en la zona del lecho y en el resto del mismo.

Como integrantes accesorios hay que citar los que están destinados a la medida, indicación, registro, control y regulación de las variables y parámetros implicados en el fenómeno que se desea estudiar.

A continuación se reseñan las características más importantes que se prevén para el método experimental propuesto así como su comparación con los métodos existentes y su situación dentro de la clasificación de los mismos. Para esto se tomará como base lo dicho en el apartado 2.12.

Para empezar hay que establecer las ventajas que tiene un método con *flujo continuo de la mezcla explosiva*. Permite una estabilización del aparato y la obtención de gran cantidad de medidas en un tiempo total relativamente reducido. Así se pueden extraer valores medios de mayor fiabilidad estadística. Por otro lado, es posible automatizar más y mejor las operaciones y las medidas.

Se prevé, por las razones que más abajo se exponen, que el *lecho fluidizado* actuará como un mezclador y como un cambiador de calor, de una eficacia excelente, sin que en él tenga lugar reacción alguna. Así se puede suponer que el reactor está integrado por dos zonas tal como se ha representado en la fig. 2.20, junto con el diagrama de flujo de un modelo que se le puede considerar equivalente. La fig. 3.1 complementará la comprensión de la figura citada.

La *zona de calefacción y mezcla*, que es la del lecho fluidizado, se asemeja a un recipiente perfectamente agitado y dotado de calefacción exterior (eléctrica) e interior (las partículas del lecho) respecto del gas que lo atraviesa.

Al disminuir las partículas sólidas en el lecho, la sección libre de paso de los gases, éstos ven aumentada su velocidad. Esto acarrea dos consecuencias: a) bajo tiempo de residencia a efectos de la reacción que pueda tener lugar entre los componentes de la mezcla explosiva; b) elevada turbulencia, acrecentada aún más por la remoción aportada por el estado fluidizado del sólido.

La gran turbulencia que origina, en el gas, el lecho fluidizado trae consigo una gran eficacia y rapidez en la transmisión del calor y en el

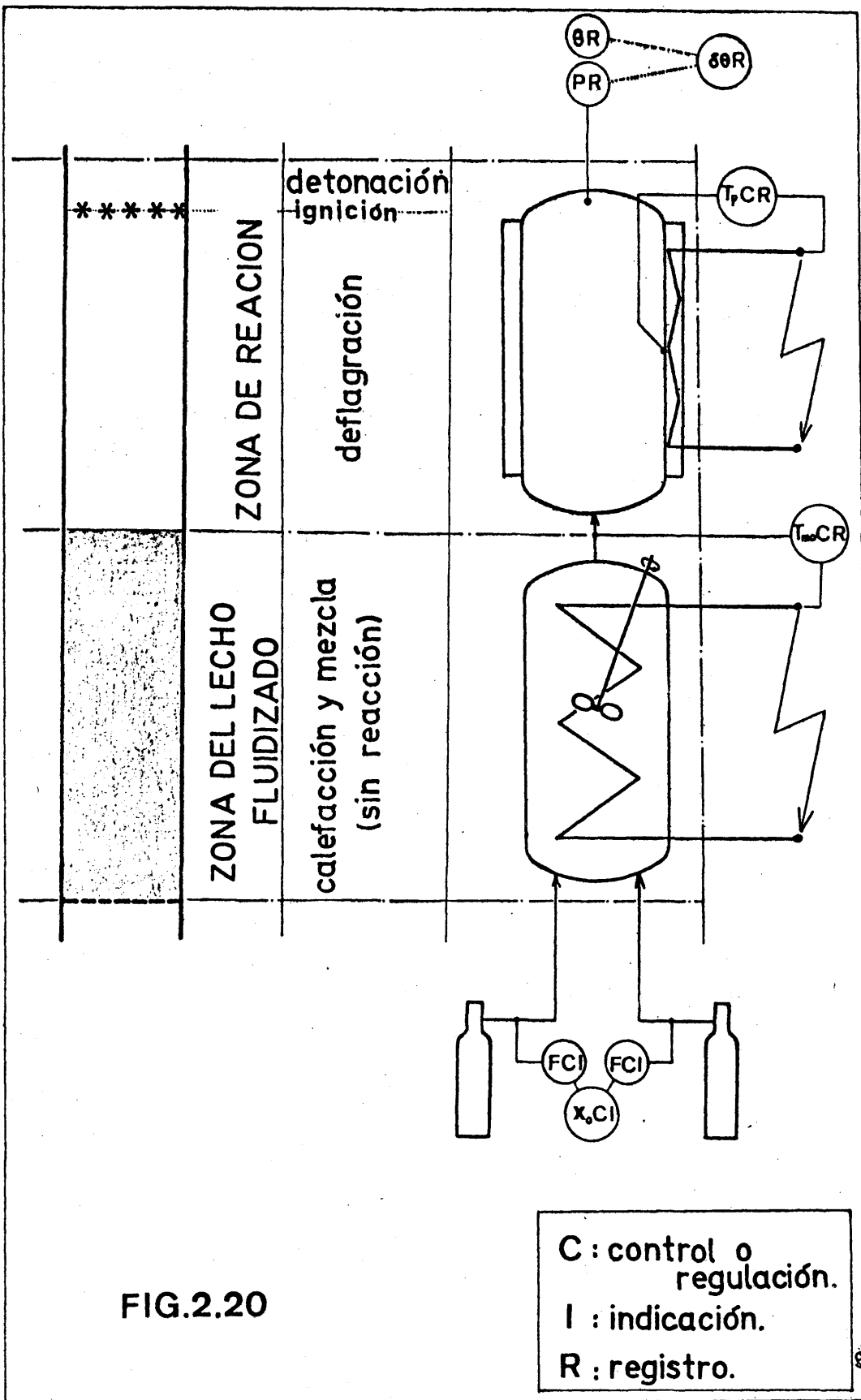


FIG.2.20

mezclado (véase el apartado 8.1). También se evita, de forma prácticamente total, la posible reacción entre los componentes de la mezcla antes de que ésta abandone el lecho. Esto se debe al poco tiempo de residencia ya mencionado y a las propiedades excepcionales del lecho fluidizado no caralítico en lo que respecta a la homogeneización de temperaturas, evitando sobrecalentamientos locales, y de concentraciones, evitando puntos de sobre concentración. Esto se ve reforzado, además, si se considera la hipótesis (c) del apartado 2.8. Así se consigue que la mezcla emerja del lecho a la temperatura deseada, bien mezclada y prácticamente con la composición inicial. Por ello se ha elegido para el lecho fluidizado la analogía que aparece en la fig. 2.20. Otra ventaja relacionada con lo anterior es la de que en la zona superior del lecho, puede medirse la temperatura másica de la mezcla y no valores puntuales como se medirían en la zona libre del tubo.

Aparte de lo anterior, el lecho fluidizado actúa como "válvula" haciendo secuencial un proceso, el de ignición, que es intermitente de por sí. Esto se verá mejor más adelante.

En lo que respecta a la zona de reacción, ésta actúa como un reactor intermitente y así se ha considerado en la analogía de la fig. 2.20. Eligiendo adecuadamente el caudal de la mezcla gaseosa, dentro de lo que exige la velocidad mínima de fluidización (ver apéndice 8.1), y el diámetro del tubo se puede trabajar con régimen francamente laminar comparable, a efectos de ignición térmica, al de reposo de la masa gaseosa como se discutió al final del apartado 2.6.

El funcionamiento de la zona de reacción será en ciclos consecutivos integrados por secuencias también consecutivas. Dejando de lado que el lecho, cuyo funcionamiento es continuo, deja pasar la alimentación, las secuencias son las que siguen: a) en una primera parte de la zona tiene lugar la reacción deflagrante; b) a un cierto nivel tiene lugar la ignición; c) se produce la detonación que se extiende instantáneamente, consumiéndola, a toda la mezcla que se halle presente en la totalidad de la zona de reacción; d) se repite a) comenzando un nuevo ciclo.

En el momento de la detonación el lecho fluidizado, por sus propiedades ya comentadas, protege de la misma a la mezcla que se encuentra en su seno y a los reactantes que le llegan, por lo que actúa como una especie de válvula anti-retorno.

El lapso de ignición se mide como el tiempo transcurrido entre dos de tonaciones incluyendo un ciclo completo de los ya descritos.

Una vez consideradas sus características, interesa ver como el método propuesto, tal y como se lo ha descrito hasta el momento, se enfrenta con las condiciones enumeradas en el apartado 2.12 para un método de determi nación de las condiciones de ignición.

La condición a) queda cumplida completamente. Las condiciones b) y c) quedan cubiertas en su casi totalidad. La d) puede cumplirse regulando adecuadamente la calefacción en la zona de reacción. La condición e) que dará totalmente satisfecha si se encuentran un relleno para el lecho y un material para el tubo que sean químicamente inertes. f) se cumple totalmente ya que el lapso de tiempo que se mida, entre cada dos detonacio nes, incluirá un ciclo completo, como se ha descrito, integrado solamente por etapas propias del sistema reaccionante y no otras de mezcla o ca lefacción previamente realizadas. La condición g) se cumple bastante bien por la automatización de las medidas y porque se evitan reacciones previas. Finalmente h) se cumple casi totalmente por lo que ya se ha dicho anterior mente.

La ubicación de este método dentro de la *clasificación* expuesta en el apartado 2.12 puede efectuarse situándolo como de mezclado previo (con "congelación" de la reacción) pero cercano a las características de los de mezclado actual. Así prácticamente queda como intermedio entre ambas clases de métodos.

Algo parecido ocurre al *compararlo con los demás métodos* incluidos en la clasificación ya que se lo puede considerar como un método híbrido, en cierto aspecto, entre el de tubos concéntricos y el del pirómetro.

En un trabajo preliminar (79) se probó, con éxito, la utilización del método aquí definido en la determinación de la relación lapso-temperatura y de la temperatura de ignición rápida del metano. El presente trabajo partió de las conclusiones y recomendaciones de aquel, aparte de intentar la aplicación del método a la determinación de los límites de ignición.

2.14. ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

Uno de los fines perseguidos ha sido definir, de forma explícita y con creta, el método propuesto en el contexto teórico y experimental de los

fenómenos a los que se trata de aplicar. Esto ya queda reseñado en la presente Introducción.

El fin principal es, no obstante, buscar una confirmación experimental firme para el método propuesto.

También se trata de establecer las condiciones de operación en que mejor se efectúen las determinaciones y la influencia que puedan ejercer, en las medidas realizadas, los materiales del lecho y de las paredes de la zona de reacción aclarando cuales son idóneos.

Para conseguir el fin propuesto se realizarán medidas, una vez establecidas las condiciones de operación adecuadas al buen funcionamiento del dispositivo experimental en su conjunto, de los lapsos, temperaturas y límites de ignición térmica de determinadas mezclas explosivas y con diferentes materiales en el lecho y en la pared del reactor.

Posteriormente se efectuarán dos comparaciones de los resultados obtenidos. La primera será un contraste con los resultados reseñados en la bibliografía, para las mismas mezclas explosivas y que se hayan obtenido mediante experimentos efectuados con los métodos comparables con el aquí propuesto. La segunda será una comparación interna que pondrá de manifiesto la influencia que puedan ejercer los diferentes materiales.

3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental montado para realizar las determinaciones objeto del presente trabajo, se encuentra esquematizado en la fig. 3.1.

Cabe distinguir en el mismo tres secciones:

- a) Reacción (reactor y lecho).
- b) Detección y recuento de las detonaciones.
- c) Medida, registro, control y regulación de las condiciones de operación.

En la fig. 3.2. se encuentra una vista general de la instalación.

3.1. EL REACTOR Y EL LECHO.

El *reactor* es del tipo tubular (fig. 3.3) con relleno. Se ha construido de acero refractario con el fin de que resista sin deterioros elevadas temperaturas. En su zona superior tiene un ensanchamiento cuya finalidad es evitar arrastres de partículas del lecho al reducir la velocidad de los gases. Está dotado de la posibilidad de que se le adopte una camisa interior de cuarzo.

En el interior del reactor se halla dispuesta una *rejilla* de acero inoxidable susceptible de ser recubierta con una capa de lana de cuarzo para evitar así la contaminación y los efectos catalíticos que aquella pudiera producir. La finalidad de esta rejilla es la de sustentar el lecho granular.

El *lecho* está integrado por finas partículas (100 mallas Tyler) de alúmina cristalina, purificada por ebullición con HCl conc. en unos casos, o contaminada por los óxidos procedentes de la pared metálica del reactor en otros. La finalidad de este lecho, fluidizado en la operación, es triple: a) realizar un mezclado intenso de los gases reactantes; b) calen-

tar de forma rápida y homogénea la mezcla reaccionante; c) evitar, absorbiendo calor si fuese necesario, que la reacción deflagrante sufra el fenómeno de ignición (paso a detonación antes de que emerja del lecho a la temperatura deseada.

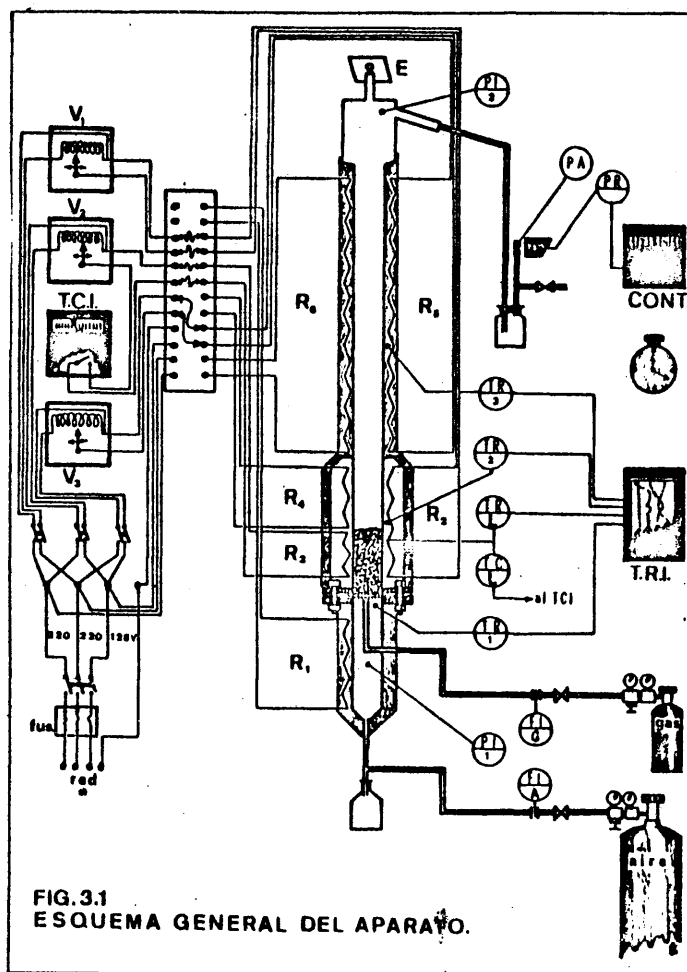


FIG. 3.1
ESQUEMA GENERAL DEL APARATO.

3.2.- DETECCIÓN Y RECUENTO DE LAS DETONACIONES.

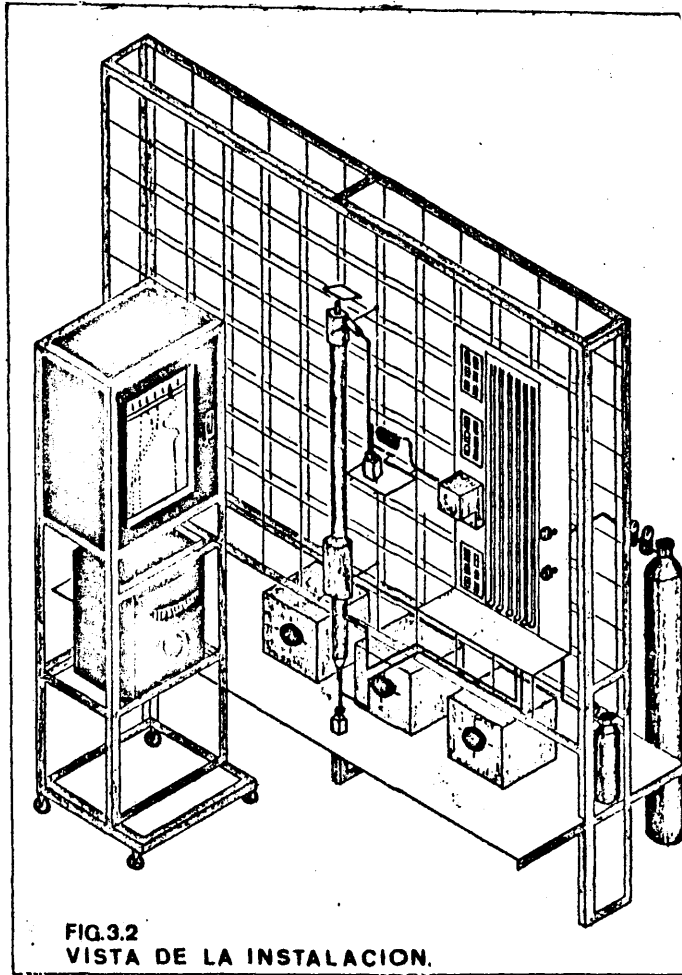
Para detectar y contar los impulsos de presión debidos a las detonaciones, se ha recurrido a su transformación en impulsos acústicos. Así se han evitado dispositivos mecánicos con piezas móviles que presentan dificultades en su construcción y utilización. Para realizar dicha transformación se dispone de un *traductor de impulsos* del tipo de los tubos acústicos, con longitud variable, con el fin de poder modificar la frecuencia del sonido emitido (fig. 3.4).

La detección se efectúa mediante el acoplamiento, al traductor, de un *detector acústico*. Puede considerarse que se trata de un micrófono modi-

ficado que envía impulsos eléctricos, correspondientes a los acústicos, a un *amplificador* de ganancia regulable.

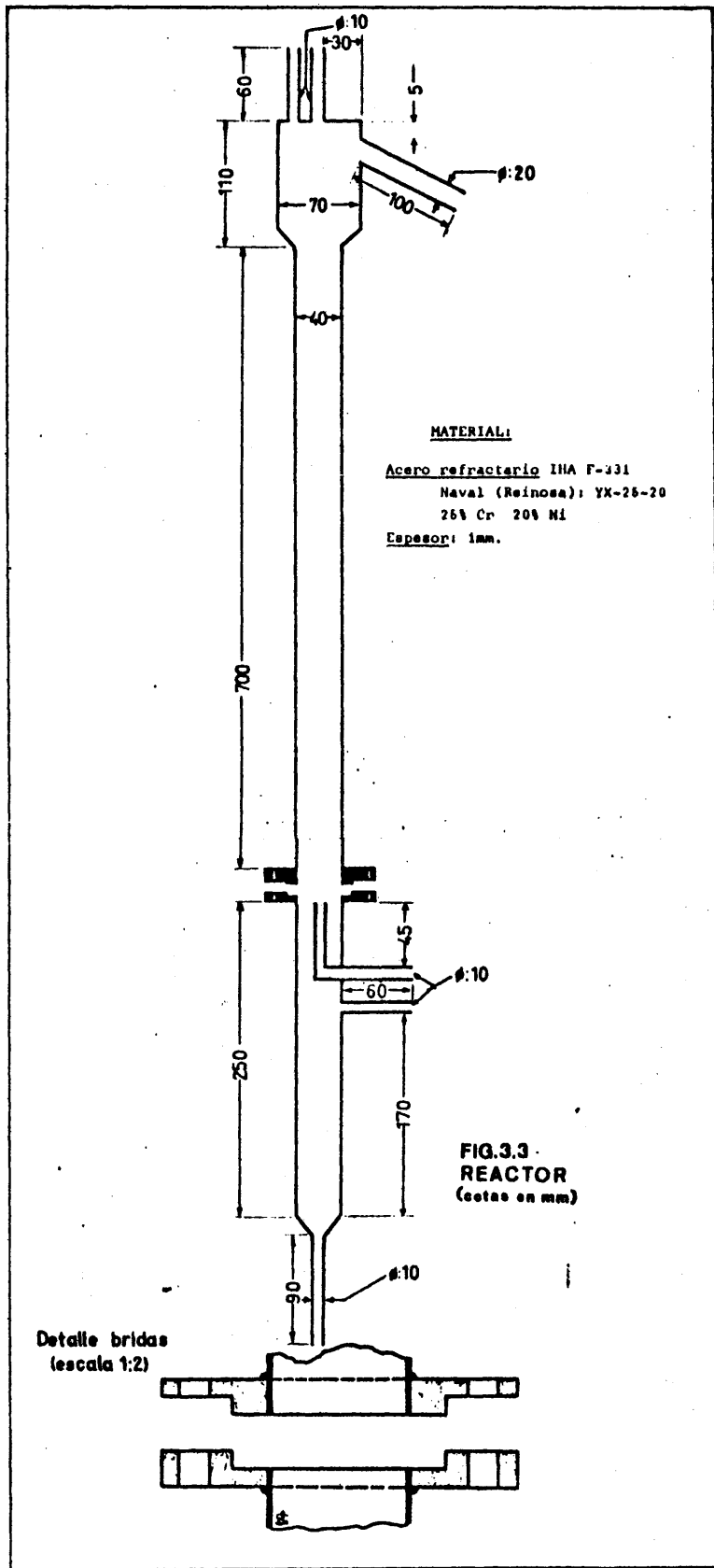
Las señales eléctricas, ya amplificadas, accionan con *contador de impulsos*, de tipo digital, que efectúa el recuento de detonaciones deseado.

El esquema de conexiones del conjunto formado por el detector, el amplificador y el contador se encuentra en la fig. 3.5,



Paralelamente al sistema electro-acústico descrito se dispone de una detección visual de los destellos luminosos, que acompañan a las detonaciones, mediante una mirilla situada en la parte superior del reactor (fig. 3.1) y un espejo acoplado a esa. Este sistema auxiliar sirve para contrastar el funcionamiento del sistema electro-acústico en lo que a sensibilidad y selectividad se refiere.

Simultáneamente al recuento de las detonaciones se procede a la medición del tiempo mediante un cronómetro de precisión.



3.3. REGULACION, CONTROL, MEDIDA Y REGISTRO DE LAS CONDICIONES DE OPERACION.

Se ha dotado al dispositivo experimental de un conjunto de elementos destinados a realizar estas funciones con el máximo de exactitud, versa-

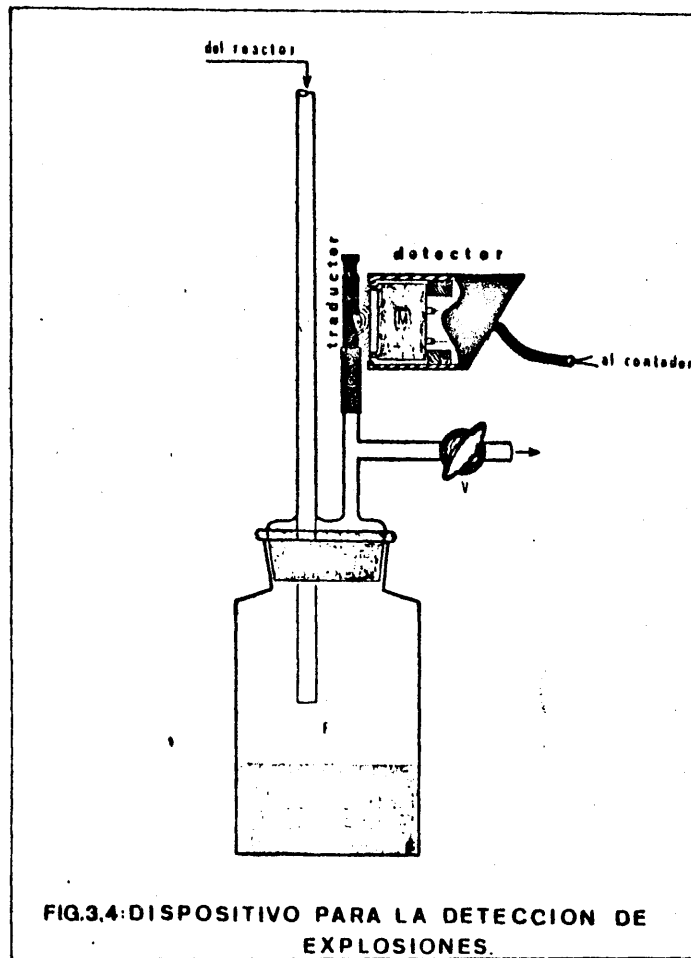


FIG.3.4:DISPOSITIVO PARA LA DETECCION DE EXPLOSIONES.

tilidad y comodidad (fig. 3.1).

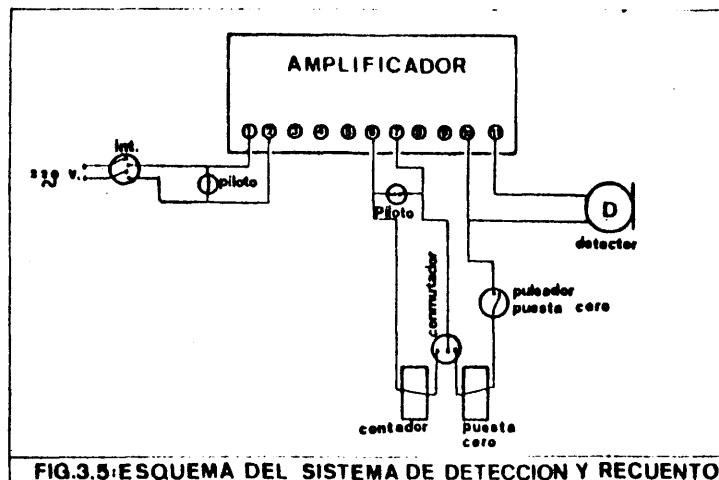
3.3.1.- Caudales (concentración) de los reactantes.

Los gases reaccionantes, contenidos a elevada presión en cilindros adecuados, se alimentan al reactor por conducciones de cobre independientes. A la salida de los cilindros se encuentran manorreguladores adecuados para disminuir y mantener constante la presión de los gases.

La regulación de los caudales de combustible, de comburente y por ende de la concentración, se realiza mediante válvulas de aguja de paso muy fino obtenido mediante accionamiento micrométrico del avance de la aguja.

La indicación de los caudales antedichos se efectúa con unos medidores

(F1) del tipo diagrama y manómetro diferencial, especialmente diseñados para poder realizar cómodamente el cambio de diafragmas calibrados de diferentes diámetros de estrangulación (fig. 3.6). Consta de un cuerpo con entrada y salida de la corriente de gas que se desea medir y otras tubuladuras para la conexión de las tomas de presión y la inserción de un termómetro en la corriente gaseosa. El tubo capilar II, diafragma calibrado



reemplazable, se adapta mediante un acoplamiento esmerilado al aparato, que cierra mediante una caperuza provista también de acoplamiento esmerilado.

La pérdida de presión experimentada por la corriente gaseosa, al pasar por el diagrama, se mide mediante un manómetro diferencial cuyas ramas están conectadas con las tomas de presión citadas. A la toma posterior, al diafragma, va conectada también una rama de un manómetro de mercurio, de tubo abierto, que indicará la presión del interior respecto de la atmosférica.

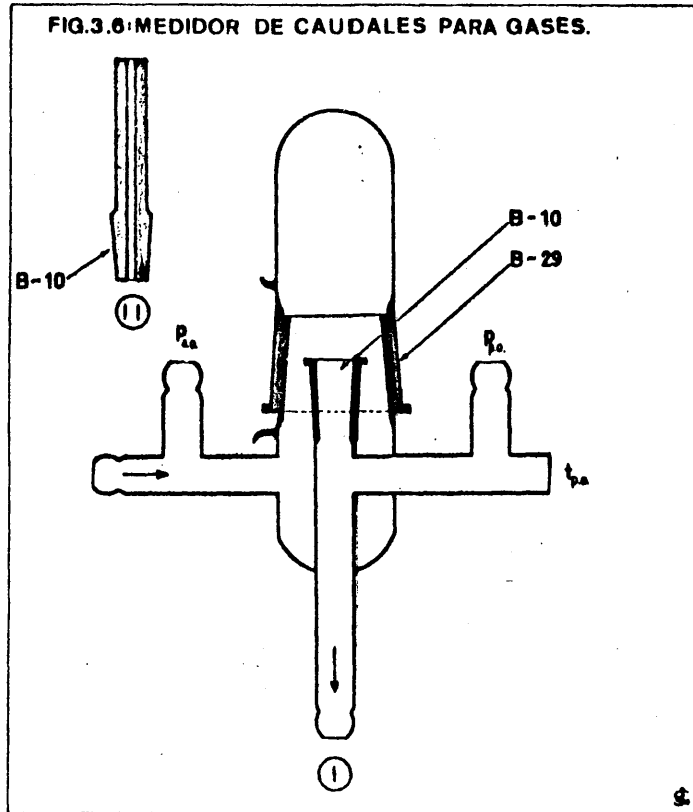
3.3.2.- Temperaturas.

La calefacción de la masa gaseosa se realiza en el lecho, pudiéndose, en el caso de que sea necesario, precalentar la corriente del comburente antes de su llegada al mismo. También interesa calentar las paredes del reactor, en la zona superior al lecho, con el fin de que, por pérdidas de calor excesivas, se pueda retraer el fenómeno de ignición.

Para realizar las calefacciones citadas se han dispuesto arrollamientos calefactores exteriores al reactor (R_1 a R_6) obtenidos con hilo de kantal ($10\Omega/m$). Dichos arrollamientos se han diversificado de manera que,

conectándolos y alimentándolos de formas adecuadas, se consiga una versatilidad grande en lo que se refiere a las temperaturas y cantidades de calor obtenidas.

El *aislamiento*, tanto eléctrico como térmico, se garantiza mediante una capa de pasta de amianto, modelada y fraguada después, y otra de aire en aquellas zonas, sobre todo la correspondiente al lecho, en que la calefacción es más enérgica y las temperaturas más elevadas.



La *regulación de las temperaturas* se realiza mediante el uso de auto-transformadores (V_1 a V_3), que permiten variar la tensión conectada a las resistencias, y la conexión adecuada de las mismas efectuada con el auxilio de un panel.

El *control de la temperatura* en el lecho, la más importante de todas, se asegura mediante un controlador-indicador de temperatura (TC1). Este toma la medida de un elemento sensible, termómetro de resistencia calibrada (100Ω a 0°C) de Pt, situado en el seno del lecho lo más cerca posible de su nivel superior. Dicha resistencia, variable con la temperatura está conectada a un puente de Wheatstone que mide así esta magnitud. Tal

medida se traduce en la desviación de la aguja de un galvanómetro. Esta aguja actúa (mediante un dispositivo mecánico de tope, estribo accionado periódicamente y palancas) en un sentido u otro sobre un contacto basculante de mercurio. Este conecta o desconecta, según que el valor medido de la temperatura sea superior o inferior a uno predeterminado, una resistencia de calefacción (R_3) que solamente actúa sobre la zona del lecho.

El registro de temperaturas se efectúa mediante un registrador-incipia dor (TRI) cuyo esquema de principio se encuentra en la fig. 37. Un puente de Wheatstone toma medida, periódica y consecutivamente, de varios ele

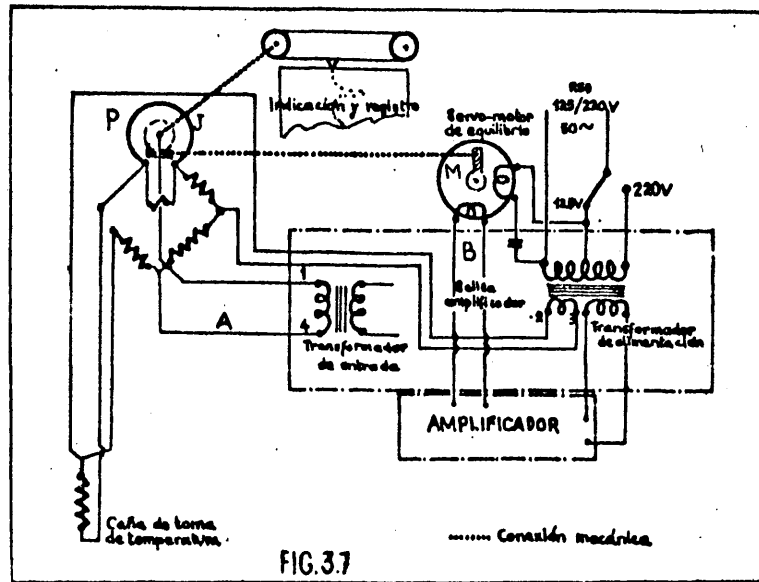


FIG.37

mentos sensibles (TRI) semejantes al descrito para el controlador, situados en puntos adecuados. La señal eléctrica que sale del puente, desequilibrio consiguiente a una variación temperatura-resistencia en el elemento sensible, acciona un motor que lo equilibra moviendo un carro de doble función: a) accionar el cursor de la resistencia variable compensadora; b) situar un punzón que marca un punto, sobre un rollo de papel que avanza, en el momento en que se ha equilibrado el puente.

3.3.3.- Presiones.

La indicación de esta variable (PI) está asegurada por unos manómetros de columna líquida conectados en las partes alta y baja del reactor. El de la parte superior indica la pérdida de carga existente en el traductor acústico, medida importante al enjuiciar y reproducir las características de sensibilidad y selectividad del sistema de traducción, detección y recuento de las detonaciones (fig. 3.4).

4. PLANIFICACION Y METODOS EXPERIMENTALES

4.1. PLANIFICACION.

Se comenzó por clasificar las variables a tener en cuenta, en dos grupos: a) Variables independientes y parámetros sobre los que cabe actuar en la experimentación; y b) Variables dependientes de los del grupo anterior. A continuación se relacionan ambos grupos haciendo indicación de qué variables no se han modificado en el presente trabajo.

a) <u>Modificables</u>	b) <u>Dependientes</u>
- Gas combustible.	- Caudal mínimo de fluidización.
- Gas comburente (no)	- Lapso de ignición.
- Presencia de aditivos extraños a la mezcla, a la pared del reactor y al lecho del mismo (no).	- Límites de ignición.
- Naturaleza de la pared del reactor.	
- Naturaleza del relleno del lecho.	
- Caudal total de la mezcla (número de veces el mínimo de fluidización).	
- Composición de la mezcla.	
- Presión (no).	
- Temperatura.	
- Diámetro del reactor (no).	

El hecho de haber construido el reactor de acero refractario, junto con la previsión de que, debido a la abrasión, el lecho fluidizado de alúmina se contaminaría de óxidos, llevó a la idea de explorar la influencia

de la pared metálica y de los óxidos contaminantes sobre el fenómeno de la ignición. Como contraste y para obtener resultados más objetivos, comparables con los procedentes de la Bibliografía con el fin de establecer la validez del procedimiento, se dispuso realizar experimentación con una funda interior de tubo de cuarzo. De esta forma se eliminaban la presencia de la pared metálica y la contaminación del lecho.

Considerando la clasificación y las ideas anteriores se planificó el trabajo experimental a realizar, de acuerdo con el siguiente cuadro:

- | | |
|------|---|
| 0. | EXPERIMENTOS PREVIOS |
| 0.1. | <u>Calibrado</u> de los dispositivos de medida de caudales. |
| 0.2. | <u>Experimentos de fluidización</u> . Para obtener velocidades mínimas de fluidización. |
| 0.3. | <u>Experimentos de detección</u> . En busca de las condiciones de operación que proporcionen sensibilidad y selectividad óptimas en la detección de las detonaciones. |
| 0.4. | <u>Experimentos de funcionamiento</u> . Destinados a comprobar la eficacia del aparato en su conjunto y la reproductibilidad de los experimentos. |
| 1. | DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE IGNICION |
| | Pared de reactor: cuarzo Relleno: Al_2O_3 purificada |
| 2. | INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE OXIDOS EN EL RELLENO |
| | Pared del reactor: cuarzo Relleno: Al_2O_3 contaminada |
| 3. | INFLUENCIA DE LA PARED DEL REACTOR |
| | Pared del reactor: acero refractario Relleno: Al_2O_3 contaminada |

Como gases combustibles a utilizar se eligieron: a) Propano puro; b) Butano puro; c) Butano comercial. Los dos primeros han servido para contrastar los resultados experimentales que se han obtenido en el presente trabajo con los procedentes de la Bibliografía. El butano comercial se eligió por su interés práctico, por tener a los dos anteriores como componentes y por la facilidad con que se consigue. Como comburente se ha utilizado el aire sintético (mezcla de N_2 con O_2 puros). Más detalles acerca de estos gases se encuentran en el apéndice 8.2.

Para la realización de los experimentos se prepararon unos estadios,

véanse apéndices 8.3.1 y 8.3.2, en los que constan: a) *datos generales*; b) *plan del experimento* (incluyendo una previsión de los valores a dar a los parámetros); c) *experimento* (con las lecturas de los valores reales de los parámetros y variables dependientes); d) *resultados* (concentraciones, temperaturas de lecho, lapsos de ignición y límites de ignición). De esta manera se consiguió una normalización de lecturas y cálculos necesaria por la complejidad y gran número de los experimentos.

Cada experimento, exceptuando los previos, va señalado con cuatro cifras:

SERIE	{	a) Clasificación dentro del cuadro anterior (1,2,3).
		b) 1: relación lapso-temperatura; 2: relación lapso-concentración.
		c) 1: Propano puro; 2: butano puro; 3: butano comercial.
	d) número dentro de la serie (diferentes valores de la variables modificada.	

Parece interesante incluir aquí las ideas generales sobre las que se montó la experimentación de las series 0.3 de detección por ser este un tipo de experimentos poco habitual.

Se trata de establecer que condiciones de operación determinan sensibilidad y selectividad óptimas en la detección. En nuestro caso se trata de obtener la traducción, detección y recuento exactos de las detonaciones.

Lo relacionado con la sensibilidad hace desear que sea lo suficientemente elevada para que se detecten *todas* las detonaciones. Por otro lado, un exceso de sensibilidad hace que una detonación sea contada como varias lo cual también es perjudicial para el fin perseguido.

La selectividad estriba en que *sólo* se detecten y cuenten detonaciones, eliminando cualquier tipo de acciones parasitarias tal como la que pueden ejercer, en nuestro caso, las irregularidades de la fluidización.

4.2. METODOS EXPERIMENTALES.

4.2.1.- Calibrados.

Para realizar los calibrados de los medidores se siguió la técnica habitual. En el apéndice 8.6 se encuentra la fundamentación teórica, el procedimiento experimental y los resultados obtenidos en los calibrados.

4.2.2.- Experimentos de fluidización.

También aquí se siguió la técnica habitual en este tipo de ensayos. A diferentes caudales de aire, y por lo tanto diferentes velocidades, se midió la pérdida de presión originada por el lecho.

4.2.3.- Experimentos de detección.

Estos experimentos estuvieron encaminados a conocer las condiciones de caudal y pérdida de presión en el sistema traductor que proporcionan mayores sensibilidad y selectividad a la detección de los impulsos acústicos.

Con tal finalidad se dispuso la realización de cuatro series de experimentos: 0.3.1.- Determinación de pérdidas de presión en el sistema traductor; 0.3.2.- Influencia de la fluidización sobre la detección; 0.3.3.- Influencia del caudal sobre la detección; 0.3.4.- Influencia de la pérdida de presión en el sistema traductor sobre la detección.

En los ensayos para determinar las *pérdidas de presión* en el sistema traductor (fig. 3.6) se disponía la válvula de cono en cada una de las posiciones (ángulos) que se han marcado con muescas y numerado de 0 a 12. Se variaba el caudal de gas, que sale por el conjunto traductor-válvula, y se medían las pérdida de presión en el mismo.

Para estudiar la *influencia de la fluidización* se realizaron experimentos similares a los anteriores, pero con el sistema detector conectado. Así, se variaban la pérdida de carga en el traductor (variación en la sensibilidad del conjunto traductor-detector) y el caudal (variación de las irregularidades en el caudal introducidas por la fluidización) tomándose datos del lapso entre impulsos detectados y contados. Los experimentos se realizaron en ausencia de combustible, y por ello de detonaciones por lo que se buscaban zonas de condiciones en que no se detectarían impulsos debidos a la fluidización, ya que esto perjudicaría la selectividad de lo detectado en los ensayos posteriores.

La *influencia del caudal* (número de veces el mínimo de fluidización) una vez tenidas en cuenta las conclusiones de la serie anterior, se observó ya con combustible produciendo detonaciones y observando visualmente los destellos luminosos debidos a las detonaciones así como la capacidad de éstas para accionar, a través del sistema traductor, al detector y contador.

Decidido el caudal de trabajo, a partir de la serie anterior, había que establecer la *pérdida de carga* óptima en el sistema traductor, ya que esta variable condiciona la sensibilidad del conjunto. Se buscó, por tan teo experimental, una temperatura en que las detonaciones fuesen relativamente poco frecuentes ($\delta\theta = 0,8$ seg) para facilitar así su vi sual simultáneo al recuento automático efectuado.

4.2.4.- Experimentos de funcionamiento.

Esta serie de experimentos está encaminada a comprobar el fun cionamiento del dispositivo experimental montado y puesto a punto y la respu ésta del mismo ante variaciones, de caudal y concentración, tales como se podrían presentar en la experimentación definitiva.

La mecánica experimental fue igual que la seguida en los experimentos tendentes a determinar relaciones lapso-temperatura por lo que puede ver se en el próximo apartado 4.2.5.

4.2.5.- Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura.

Se parte de la planificación del experimento realizada sobre el esta dillo (ver apéndice 8.5.1). Se dispone la conexión de las resistencias de forma que llegue a una temperatura de unos 50°C por devajo de la desea da en el elcho (fig. 3.1). La calefacción, hasta alcanzar los 300°C , se efectúa sin el paso de gases. Sobrepasando dicha temperatura se hace pa sar aire, procedente de una soplante auxiliar, para evitar sobrecalentamientos locales.

Una vez alcanzado el nivel de unos 50°C por debajo de la temperatura deseada se da paso al combustible, desconectando la conducción que comu nica el reactor con el sistema traductor ya que las primeras detonaciones son de una violencia inquietante y podrían dañar el sistema mencionado. A continuación el funcionamiento se va estabilizando, realizando las co rrecciones que sean menester, a la vez que se conecta la conducción del traductor, se cambia al aire de la soplante por el procedente del cilín dro y se conecta el sistema detector-contador.

Conseguida la estabilización se procede a realizar el experimento. Se toman varias medidas, durante el transcurso del ensayo, de las presiones anterior y posterior al lecho, así como las lecturas relativas a los cau dales. Para tomar los lapsos se disparan simultáneamente el cronómetro

y el contador de impulsos. Periódicamente (cada 5 ó 10 minutos) se toman lecturas de tiempo y número de impulsos contados. Al final del experimento se retira del registrador la banda en que se encuentran reseñadas las temperaturas durante el ensayo en distintos puntos de la instalación. También es conveniente tomar nota de las potencias (tensiones) alimentadas a las diferentes resistencias porque estos datos sirven de orientación a la hora de planificar experimentos posteriores.

4.2.6.- Experimentos para determinar la relación lapso-concentración.

La mecánica seguida en estos experimentos es semejante a la descrita en el apartado anterior. El estadillo correspondiente se encuentra en el apéndice 8.3.2.

Se elige una temperatura de trabajo que sea cercana a la que se haya manifestado como de ignición rápida ($\delta\theta = 0,5 \text{ seg}$) y se va modificando la concentración del combustible (relación entre caudales de combustible y comburente), según valores predeterminados, hasta que se produce la extinción de las detonaciones ($\delta\theta = \infty$). Al irse acercando este límite, al quemarse menos combustible se produce una tendencia a la desestabilización térmica que debe compensarse, con el fin de mantener la constancia de condiciones, aumentando la calefacción.

Alcanzada la extinción se procede a realizar unas medidas por rastreo realizando variaciones de concentración alrededor del valor para el que han cesado las detonaciones. Las variaciones citadas son pequeñas y por ello se fija el caudal de aire, componente mayoritario, y se varía el de combustible, tomando nota de las medidas correspondientes. Las pequeñas variaciones del caudal total que introducen las del de combustible no afectan al correcto funcionamiento del aparato, como demuestran los resultados de la serie 0.4. A la vista de ello se decidió no efectuar correcciones en el caudal del aire, para simplificar el trabajo, en estas medidas.

5. RESULTADOS

5.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.

Por su carácter rutinario, eludimos presentar aquí los resultados de los experimentos de calibrado que se encuentran reseñados en el apéndice 8.7.

5.1.1.- Experimentos de fluidización.

Se han realizado experimentos tendentes a obtener velocidades mínimas de fluidización partiendo de la representación gráfica de la pérdida de presión habida en el elcho frente a la velocidad del gas que lo atraviesa.

El conjunto de experimentos pretende establecer también las modificaciones que puedan introducir la presencia de la sonda termométrica sumergida en el lecho, los diámetros diferentes del reactor con y sin camisa de cuarzo, y las alturas de lecho que podrían variarse, de ser conveniente, en la experimentación posterior. Se realizó también un experimento destinado a esclarecer si trabajar a diferentes temperaturas modificaría el valor de la velocidad mínima de fluidización solamente en lo que atañe a la influencia de esa variable, a través de la ley de gases, sobre el cálculo del caudal o, por el contrario, se presentarían otras influencias a tener en cuenta.

En las tablas 5.1 a 5.6 y en la fig. 5.1 se encuentran los resultados obtenidos en estos experimentos.

5.1.2.- Experimentos de detección.

A la vista de que la eficacia de la traducción, detección y recuento de las detonaciones, por experiencia obtenida en algunas pruebas previas, es función del caudal total de gas que se maneja así como de la pérdida

TABLA 5.1.- EXPERIMENTO 0.2.1.

Temperatura: 20°C

Altura de lecho: 15 cm

Con sonda

Diámetro: 40 mm Sección: $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q m ³ /seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH ₂ O
67,1 . 10 ⁻⁶	5,34 . 10 ⁻²	265
69,9 . 10 ⁻⁶	5,56 . 10 ⁻²	280
73,0 . 10 ⁻⁶	5,81 . 10 ⁻²	298
77,9 . 10 ⁻⁶	6,20 . 10 ⁻²	306
79,1 . 10 ⁻⁶	6,29 . 10 ⁻²	309
82,1 . 10 ⁻⁶	6,52 . 10 ⁻²	313
84,0 . 10 ⁻⁶	6,68 . 10 ⁻²	318
85,0 . 10 ⁻⁶	6,76 . 10 ⁻²	319
86,9 . 10 ⁻⁶	6,91 . 10 ⁻²	317
88,0 . 10 ⁻⁶	7,00 . 10 ⁻²	310
91,2 . 10 ⁻⁶	7,25 . 10 ⁻²	310
96,0 . 10 ⁻⁶	7,64 . 10 ⁻²	310

Velocidad mínima de fluidización: $6,5 \cdot 10^{-2}$ m/seg

TABLA 5.2.- EXPERIMENTO 0.2.2.

Temperatura: 20°C

Altura de lecho: 6 cm

Con sonda

Diámetro: 40 mm Sección: $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q m ³ /seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH ₂ O
63,8 . 10 ⁻⁶	5,07 . 10 ⁻²	89
66,1 . 10 ⁻⁶	5,26 . 10 ⁻²	92
67,8 . 10 ⁻⁶	5,39 . 10 ⁻²	95
72,4 . 10 ⁻⁶	5,76 . 10 ⁻²	99
74,6 . 10 ⁻⁶	5,93 . 10 ⁻²	103
75,8 . 10 ⁻⁶	6,03 . 10 ⁻²	105
78,0 . 10 ⁻⁶	6,21 . 10 ⁻²	107
79,1 . 10 ⁻⁶	6,29 . 10 ⁻²	109
80,4 . 10 ⁻⁶	6,40 . 10 ⁻²	111
81,4 . 10 ⁻⁶	6,48 . 10 ⁻²	105
88,0 . 10 ⁻⁶	7,00 . 10 ⁻²	105
88,6 . 10 ⁻⁶	7,05 . 10 ⁻²	105

Velocidad mínima de fluidización: $6,5 \cdot 10^{-2}$ m/seg

Temperatura: 20°C

Altura de lecho: 6 cm

Sin sonda

Diámetro: 40 mm Sección: $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q m^3/seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH_2O
$65,7 \cdot 10^{-6}$	$5,23 \cdot 10^{-2}$	131
$69,7 \cdot 10^{-6}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	138
$73,1 \cdot 10^{-6}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	146
$75,4 \cdot 10^{-6}$	$6,00 \cdot 10^{-2}$	148
$77,7 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^{-2}$	152
$78,8 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-2}$	154
$80,6 \cdot 10^{-6}$	$6,41 \cdot 10^{-2}$	155
$81,4 \cdot 10^{-6}$	$6,51 \cdot 10^{-2}$	154
$84,0 \cdot 10^{-6}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	133
$86,3 \cdot 10^{-6}$	$6,87 \cdot 10^{-2}$	95
$88,0 \cdot 10^{-6}$	$7,00 \cdot 10^{-2}$	95
$90,2 \cdot 10^{-6}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$	95

Velocidad mínima de fluidización: $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ m/seg}$.

TABLA 5.4.- EXPERIMENTO 0.2.4.

Temperatura: 20°C

Altura de lecho: 8 cm

Sin sonda

Diámetro: 40 mm Sección: $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q m^3/seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH_2O
$57,6 \cdot 10^{-6}$	$4,59 \cdot 10^{-2}$	95
$80,4 \cdot 10^{-6}$	$6,40 \cdot 10^{-2}$	133
$82,7 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-2}$	135
$85,0 \cdot 10^{-6}$	$6,76 \cdot 10^{-2}$	138
$86,2 \cdot 10^{-6}$	$6,86 \cdot 10^{-2}$	139
$87,3 \cdot 10^{-6}$	$6,95 \cdot 10^{-2}$	140
$89,5 \cdot 10^{-6}$	$7,12 \cdot 10^{-2}$	141
$91,9 \cdot 10^{-6}$	$7,31 \cdot 10^{-2}$	143
$93,1 \cdot 10^{-6}$	$7,41 \cdot 10^{-2}$	134
$96,5 \cdot 10^{-6}$	$7,68 \cdot 10^{-2}$	134
$101,1 \cdot 10^{-6}$	$8,05 \cdot 10^{-2}$	134
$106,1 \cdot 10^{-6}$	$8,50 \cdot 10^{-2}$	134

Velocidad mínima de fluidización: $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ m/seg}$

Temperatura: 500 °C

Altura de lecho: 8 cm

Sin sonda

Diámetro: 27 mm Sección: $5,73 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q_{20° m^3/seg	q_{500° m^3/seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH ₂ O
$20,4 \cdot 10^{-6}$	$54,0 \cdot 10^{-6}$	$4,29 \cdot 10^{-2}$	110
$22,6 \cdot 10^{-6}$	$59,8 \cdot 10^{-6}$	$4,76 \cdot 10^{-2}$	118
$23,8 \cdot 10^{-6}$	$62,9 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	126
$25,0 \cdot 10^{-6}$	$66,0 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	131
$25,3 \cdot 10^{-6}$	$67,0 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	137
$27,6 \cdot 10^{-6}$	$73,1 \cdot 10^{-6}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	137
$28,5 \cdot 10^{-6}$	$75,5 \cdot 10^{-6}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$	138
$29,3 \cdot 10^{-6}$	$77,6 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^{-2}$	139
$32,7 \cdot 10^{-6}$	$86,6 \cdot 10^{-6}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	137
$34,9 \cdot 10^{-6}$	$92,4 \cdot 10^{-6}$	$7,36 \cdot 10^{-2}$	133
$35,2 \cdot 10^{-6}$	$93,2 \cdot 10^{-6}$	$7,42 \cdot 10^{-2}$	133
$36,8 \cdot 10^{-6}$	$97,5 \cdot 10^{-6}$	$7,76 \cdot 10^{-2}$	133

Velocidad mínima de fluidización: $6,3 \cdot 10^{-2} \text{ m/seg}$

TABLA 5.6.- EXPERIMENTO 0.2.6

Temperatura: 20°C

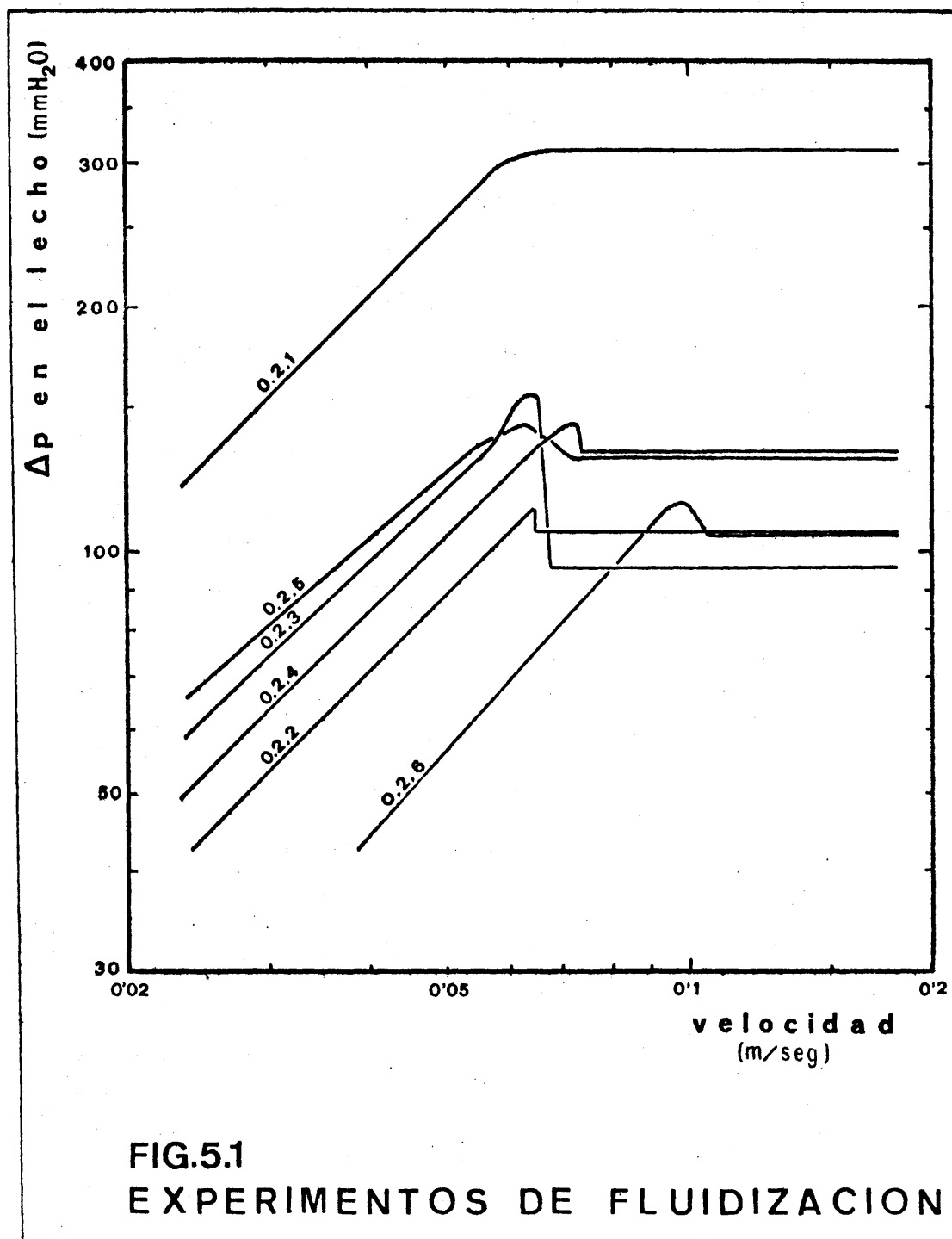
Altura de lecho: 6 cm

Con sonda

Diámetro: 27 mm Sección: $5,73 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

q m^3/seg	Velocidad m/seg	ΔP lecho mmH ₂ O
$30,1 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	59
$37,7 \cdot 10^{-6}$	$6,28 \cdot 10^{-2}$	78
$45,6 \cdot 10^{-6}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	93
$53,0 \cdot 10^{-6}$	$9,25 \cdot 10^{-2}$	109
$56,8 \cdot 10^{-6}$	$9,92 \cdot 10^{-2}$	115
$59,0 \cdot 10^{-6}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	107
$60,1 \cdot 10^{-6}$	$10,6 \cdot 10^{-2}$	106
$61,2 \cdot 10^{-6}$	$10,7 \cdot 10^{-2}$	105
$65,0 \cdot 10^{-6}$	$11,3 \cdot 10^{-2}$	105
$75,4 \cdot 10^{-6}$	$13,2 \cdot 10^{-2}$	105
$83,0 \cdot 10^{-6}$	$14,5 \cdot 10^{-2}$	105

Velocidad mínima de fluidización: $10,0 \cdot 10^{-2} \text{ m/seg}$.



de presión en el sistema traductor, se ha realizado este conjunto de experimentos destinados a establecer que condiciones proporcionan una sensibilidad y una selectividad óptimas al fin propuesto.

a) Serie 0.3.1.- Determinación de las pérdidas en el sistema traductor.

En los resultados de estos experimentos se relacionan las pérdidas de carga habidas con posiciones dadas de la válvula y caudales variables. Los resultados se encuentran en la tabla 5.7 y en la fig. 5.2.

Los seis valores del caudal que se han tomado corresponden a 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5 veces el mínimo de fluidización.

TABLA 5.7.- RESULTADOS DE LA SERIE 0.3.1.

EXPERIMENTO N°	POSICION VALVULA	CAUDAL (m ³ /seg)					
		37,4.10 ⁻⁶	50,5.10 ⁻⁶	62,1.10 ⁻⁶	75,3.10 ⁻⁶	100.10 ⁻⁶	126,4.
0,3.1.1	0-5	94	156	219	314	501	-
0,3.1.2	6	82	127	170	260	427	51
0,3.1.3	7	25	51	56	103	125	23
0,3.1.4	8	8	15	18	31	42	6
0,3.1.5	9	6	10	10	15	20	3
0,3.1.6	10-12	5	8	9	10	13	1

b) Serie 0.3.1.- Influencia de la fluidización.

En estos experimentos se varió la pérdida de carga en el sistema traductor para cada valor del caudal (n veces el mínimo de fluidización). Se anotaron, tabla 5.8, los valores del lapso registrado (aquí no es lapso de ignición puesto que los experimentos se realizaron con aire sólo). Los valores marcados con un punto fueron ensayados sin detectarse ningún impulso ($\delta\theta = \infty$) por lo que corresponden a inexistencia de parasitismo debido a la fluidización.

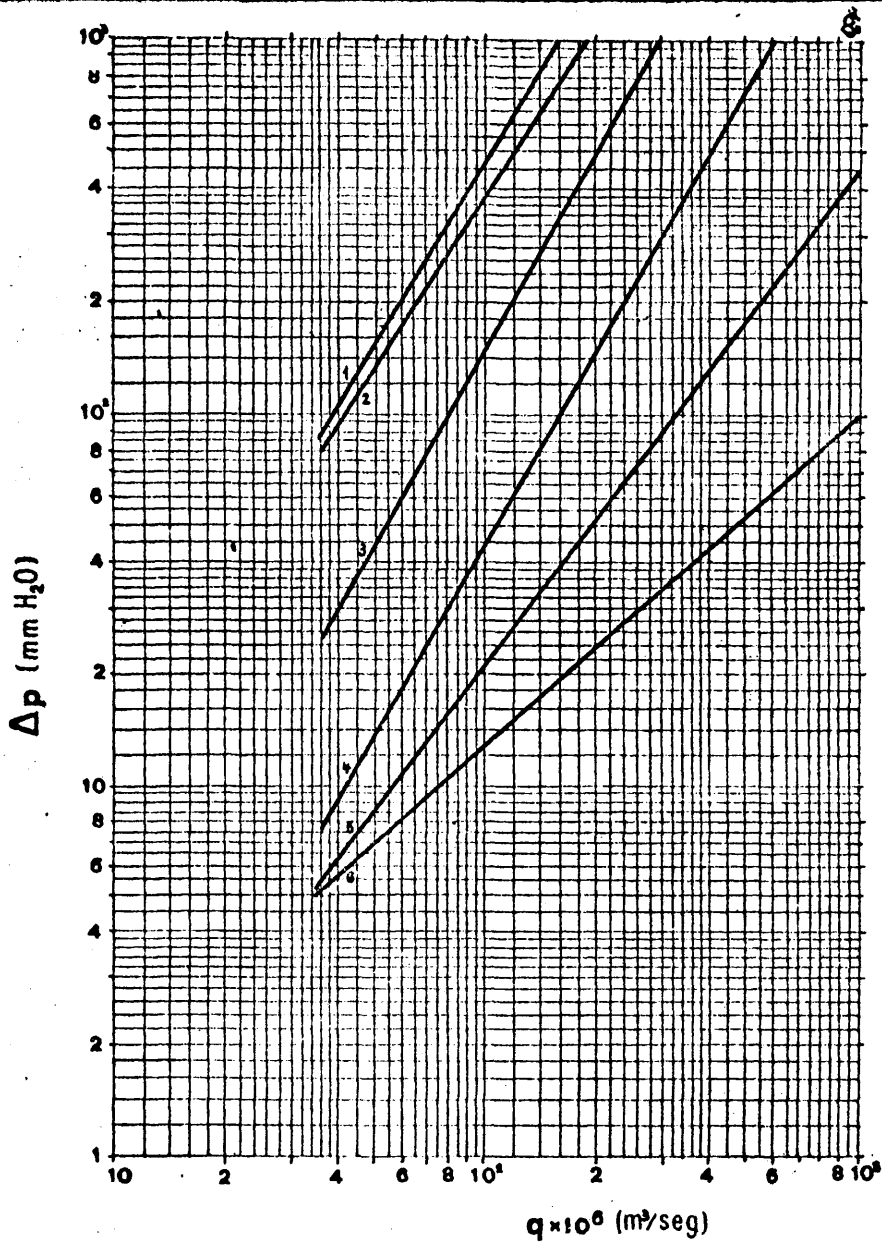


FIG.5.2: SERIE 0.3.1

TABLA 5.8.- RESULTADOS DE LA SERIE 0.3.2.

n	Pérdida de carga en el traductor caudal mínimo de fluidización (mmH ₂ O)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
		5	. 8	5,5	2	2	3,5	6	9	12	15	17	21
4	. 12	3	2	2	5,5	9,5	13,5	15	21
3	. 15	8	6,3	6,5	8,7	12	16	20	23
2	.	.	.	13	20	27
1

c) Serie 0.3.3.- Influencia del caudal total de mezcla combustible.

Los experimentos correspondientes a esta serie se realizaron observando visualmente los destellos luminosos debidos a las detonaciones junto con la capacidad de éstas para accionar, a través del sistema traductor, al detector y contador. Por ello los resultados son cualitativos.

En estos experimentos, así como en los de la serie 0.3.4, se utilizó el butano comercial como combustible y el aire procedente de una soplante auxiliar como comburente.

Como cabía esperar, caudales más elevados originaron detonaciones más fuertes y claras. Otra observación desprendida de estos experimentos fue la de que el aparato en su conjunto (medida de caudales, etc) no trabaja bien por encima de caudales 5 veces el mínimo de fluidización

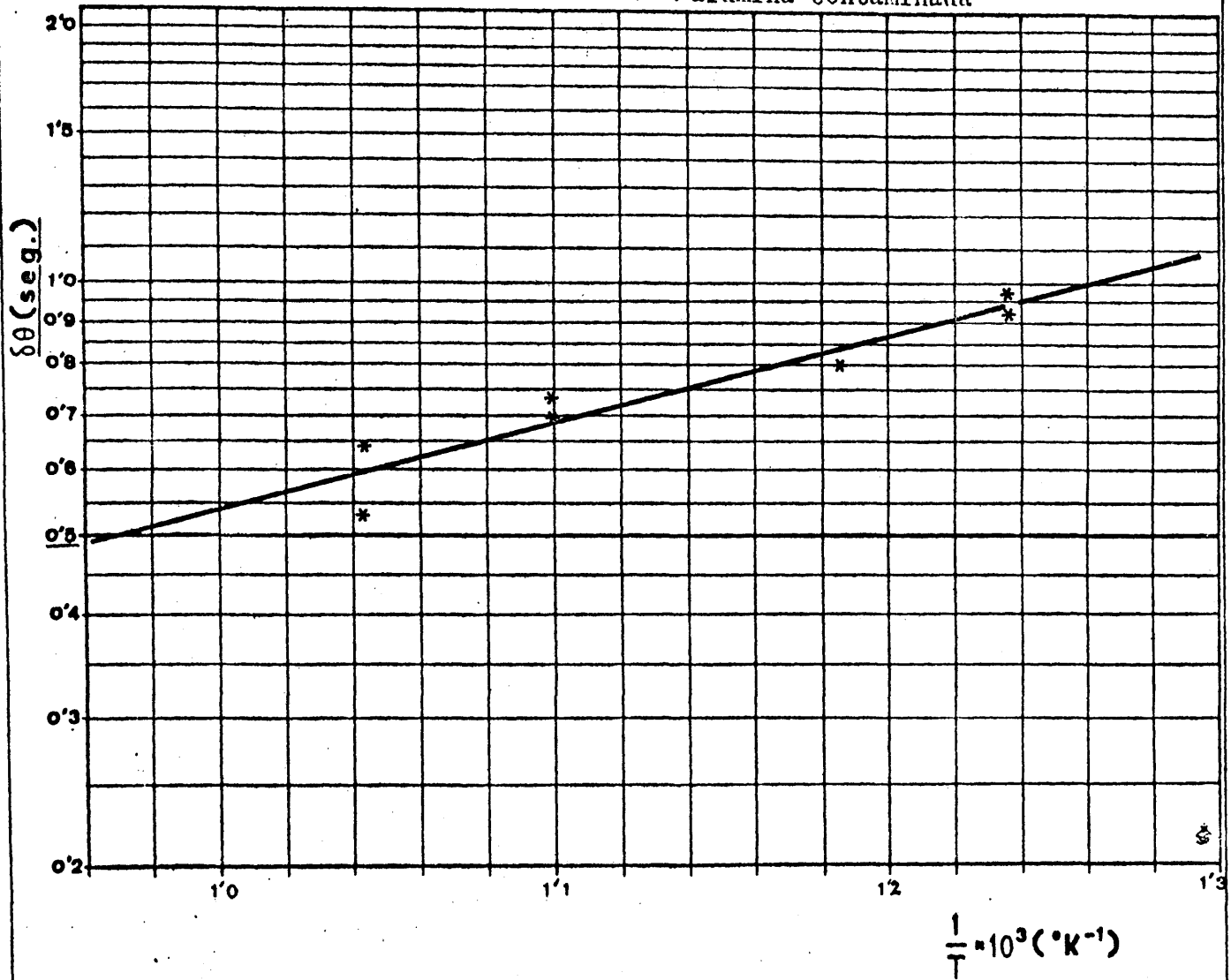
d) Serie 0.3.4.- Influencia de la pérdida de carga en el traductor.

Una vez fijado, como se verá en la discusión, un caudal de trabajo 4 veces el mínimo de fluidización se procedió a realizar experimentos variando solamente la pérdida de carga en el sistema traductor. Se buscó una temperatura en la que las detonaciones eran relativamente poco frecuentes ($\delta\theta \approx 0,8$ seg) para facilitar así su recuento visual simultáneo al recuento automático efectuado. La tabla 5.9 refleja los resultados obtenidos.

SERIE 0.4 .- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano com. COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario RELLENO: alúmina contaminada



PENDIENTE: $1,12 \times 10^3$

ORD. ORIG.:

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 95,6 %

TEMPERATURA DE IGNICION: 758° C

FIG.5.3

TABLA 5.9.- RESULTADOS DE LA SERIE 0.3.4.

T = 600°C

Δp (mm H ₂ O)		60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
N	recuento visual	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	recuento automático	16	51	84	97	98	102	99	103	134	161

5.1.3.- Experimentos de funcionamiento.

La tabla 5.10 contiene los resultados obtenidos en la serie 0.4. En la fig. 5.3 se ha representado la relación lapso-temperatura según la orientación dada por la ecuación (105).

TABLA 5.10.- RESULTADOS DE LA SERIE 0.4.

Experimento n°	nq_{mf}	c (%)	T_{mi} (°C)	$(1/T_{mi}) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
0.4.1	2,00	5,0	550	1,215	0,921
0.4.2	2,10	4,4	550	1,215	0,970
0.4.3	2,00	5,3	585	1,165	0,799
0.4.4	3,20	3,3	650	1,083	0,713
0.4.5	3,01	5,0	650	1,083	0,700
0.4.6	3,00	4,9	700	1,027	0,640
0.4.7	2,52	4,6	700	1,027	0,534

5.2. EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA RELACION LAPSO-TEMPERATURA Y LA TEMPERATURA DE IGNICION RAPIDA.

Todos los experimentos se han realizado a la presión atmosférica aproximadamente.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 5.11 a 5.18.

En la tabla 5.19 se hallan los resultados relativos a los valores extremos del número de Reynolds a que se ha trabajado en estos experimentos. El valor inferior se refiere a un experimento efectuado con tubo de acero y a 735°. El valor superior corresponde a un experimento efectuado

con tubo de cuarzo y a 400°C. Los valores que resultan para todos los de más experimentos están situados entre estos valores extremos. Se han calculado los valores de Re tomando como base los valores de las propiedades del aire puro en las condiciones de trabajo, sin considerar la influencia del combustible presente dada su baja concentración

TABLA 5.11.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.1.1.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	δθ (seg)
1	0,050	435	1,412	0,610
2	0,049	455	1,373	0,587
3	0,049	480	1,328	0,506
4	0,049	494	1,303	0,469
5	0,050	519	1,262	0,450
6	0,049	531	1,243	0,447

TABLA 5.12.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.1.2.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	δθ (seg)
1	0,040	396	1,494	0,897
2	0,040	414	1,455	0,635
3	0,039	430	1,422	0,541
4	0,039	454	1,375	0,415
5	0,041	468	1,349	0,366

TABLA 5.13.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.1.3.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	δθ (seg)
1	0,039	396	1,494	0,845
2	0,039	434	1,414	0,727
3	0,040	447	1,388	0,610
4	0,040	466	1,353	0,498

TABLA 5.14.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 2.1.1.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
1	0,049	472	1,342	0,798
2	0,049	496	1,300	0,759
3	0,049	518	1,264	0,633
4	0,049	538	1,233	0,493
5	0,050	560	1,200	0,396

TABLA 5.15.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 2.1.2.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
1	0,039	458	1,367	1,035
2	0,040	482	1,324	0,797
3	0,039	499	1,295	0,652
4	0,040	526	1,251	0,493
5	0,039	540	1,230	0,433

TABLA 5.16.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.1.1.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
1	0,049	625	1,113	0,905
2	0,049	635	1,101	0,863
3	0,049	660	1,071	0,711
4	0,050	665	1,066	0,625
5	0,041	665	1,066	0,551
6	0,049	670	1,060	0,492
7	0,049	685	1,043	0,460

TABLA 5.17.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.1.2.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
1	0,049	585	1,165	0,931
2	0,049	635	1,101	0,760
3	0,049	660	1,071	0,730
4	0,050	660	1,071	0,674
5	0,051	685	1,043	0,570
6	0,049	705	1,022	0,561

TABLA 5.18.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.1.3.

Experimento n°	Fracción mo- lar de com- bustible	Temperatura (°C)	$(1/T) \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$\delta\theta$ (seg)
1	0,050	585	1,165	0,813
2	0,051	634	1,102	0,704
3	0,049	682	1,047	0,576
4	0,049	735	0,992	0,504

TABLA 5.19.- VALORES EXTREMOS DEL Re

TUBO	Diámetro (m)	Velocidad del gas (m/seg)	Temperatura del gas (°C)	Densidad (kg/m ³)	Viscosidad (kg/m seg)	Número de Reynolds (Re)
acero refractario	$4 \cdot 10^{-2}$	0,25	735	0,350	$4,1 \cdot 10^{-5}$	92,12
cuarzo	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,40	400	0,524	$3,2 \cdot 10^{-5}$	176,8

5.3. EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA RELACION LAPSO-CONCENTRACION Y LOS LIMITES DE IGNICION.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica aproximada.

Los resultados obtenidos se han reseñado en las tablas 5.20 a 5.27.

TABLA 5.20.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.2.1.

Experimento n°							
1	Concentración de combustible (%)	5,0	4,0	2,9	2,5	2,2	2,0
	$\delta\theta$ (seg)	0,534	0,435	0,674	0,759	0,803	∞
2	Concentración de combustible (%)	6,8	9,0	10,0			
	$\delta\theta$ (seg)	0,509	0,869	∞			

Temperatura: 480°C

TABLA 5.21.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.2.2.

Experimento n°							
1	Concentración de combustible (%)	3,0	2,5	2,0	1,9	1,6	1,5
	(seg)	0,585	0,794	1,121	0,774	1,081	∞
2	Concentración de combustible (%)	5,0	7,0	7,9	8,7		
	(seg)	0,628	1,165	1,005	∞		

Temperatura: 435°C

TABLA 5.22.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 1.2.3.

Experimento n°					
1	Concentración de combustible (%)	2,9	2,4	2,0	
	$\delta\theta$ (seg)	0,489	0,517	∞	
2	Concentración de combustible (%)	4,0	6,9	8,0	9,0 9,5
	$\delta\theta$ (seg)	0,610	0,731	1,132	1,395 ∞

Temperatura: 450°C

TABLA 5.23.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 2.2.1.

Experimento n°							
1	Concentración de combustible (%)	3,4	2,8	2,7	2,0	1,7	
	$\delta\theta$ (seg)	0,579	0,701	0,975	0,983	∞	
2	Concentración de combustible (%)	3,8	6,2	6,6	8,3	9,1	9,4
	$\delta\theta$ (seg)	0,511	0,597	0,779	0,714	1,666	∞

Temperatura: 540°C

TABLA 5.24.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 2.2.2.

Experimento n°							
1	Concentración de combustible (%)	3,0	2,5	1,9	1,8	1,6	1,5
	$\delta\theta$ (seg)	0,460	0,556	1,250	∞	∞	∞
2	Concentración de combustible (%)	4,9	5,5	6,6	7,7	8,2	
	$\delta\theta$ (seg)	0,799	1,052	1,132	∞	∞	

Temperatura: 520°C

TABLA 5.25.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.2.1.

Experimento n°								
1	Concentración de combustible (%)	5,1	5,0	4,9	3,6	3,1	3,0	2,5
	$\delta\theta$ (seg)	0,568	0,665	0,800	1,188	2,510	2,608	∞
2	Concentración de combustible (%)	7,0	9,0	13,0	13,9	14,9	16,9	
	$\delta\theta$ (seg)	0,423	0,381	0,405	1,643	3,87	∞	

Temperatura: 665°C

TABLA 3.26.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.2.2.

Experimento n°								
1	Concentración de combustible (%)	5,0	4,9	4,4	3,8	3,4	2,9	
	$\delta\theta$ (seg)	0,690	0,750	1,318	4,09	∞	∞	
2	Concentración de combustible (%)	7,0	8,0	9,0	9,7	10,3	10,9	12,9
	$\delta\theta$ (seg)	0,695	0,705	0,695	0,670	1,734	1,024	∞

Temperatura: 659°C

TABLA 5.27.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SERIE 3.2.3.

Experimento n°								
1	Concentración de combustible (%)	5,0	4,0	3,0	2,5	2,0		
	$\delta\theta$ (seg)	0,855	0,675	0,650	1,690	∞		
2	Concentración de combustible (%)	7,1	9,1	11,1	13,2	14,2	15,0	
	$\delta\theta$ (seg)	0,639	0,960	0,695	0,975	0,801	∞	

Temperatura: 650°C

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

6.1. EXPERIMENTOS PREVIOS.

De los *experimentos de calibrado* se han obtenido las relaciones correspondientes en forma gráfica (ver apéndice 8.7). El hecho de que las representaciones obtenidas cumplan las predicciones teóricas ($q\sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m ; rectas de pendientes $\approx 0,5$) indica que los medidores diseñados para este montaje (fig. 3.6) son eficaces. De ello se deduce que su uso, al menos para la medida de caudales de gases que es en lo que se han probado, es recomendable por la facilidad con que se pueden cambiar los diafragmas calibrados.

De los *experimentos de fluidización*, (tablas 5.1 a 5.6 y fig. 5.1), se han obtenido como conclusiones las siguientes: a) la presencia de la sonda termométrica en la parte final del lecho no afecta a la fluidización (experimentos 0.2.2 y 0.2.3); b) la altura de lecho, dentro de lo que aquí pueda variarse, tampoco afecta a la velocidad mínima de fluidización (experimentos 0.2.1 y 0.2.2); c) la temperatura del gas no ejerce ninguna influencia ajena a la que se traduce a través de la ley de gases (experimento 0.2.5 comparado con los anteriores); d) el diámetro del tubo afecta a la velocidad mínima de fluidización (experimentos 0.2.2 y 0.2.6). Debido a ésta última influencia observada se decidió tomar, para el caudal mínimo de fluidización en los dos tubos utilizados, los valores siguientes:

TABLA 6.1.- VELOCIDADES MINIMAS DE FLUIDIZACION

Tubo de cuarzo: (D = 27 mm)	$V_{mf} = 10,0 \cdot 10^{-2}$ m/seg
Tubo de acero refractario: (D = 40 mm)	$V_{mf} = 6,5 \cdot 10^{-2}$ m/seg

Los experimentos de detección destinados a proporcionar aquellas condiciones de operación que rúesen idóneas al funcionamiento correcto del sistema traductor-detector-contador, han llevado a las siguientes consecuencias: a) interesa trabajar a causa de mezcla combustible que sean lo más elevados posible a efectos de claridad e intensidad de las detonaciones detectadas (serie 0.3.3); en el caso concreto de este montaje experimental no conviene sobrepasar las 5 veces el caudal mínimo de fluidización pues, en caso contrario, el funcionamiento general deja de ser el deseado; b) a efectos de la interferencia que la fluidización pueda ejercer en la detección se ha visto que se consigue eliminar siempre que se disponga una pérdida de carga, en el sistema traductor, no inferior a los 65 mm H₂O en el caso concreto del presente montaje experimental (serie 0.3.2: tabla 5.8); c) en lo que respecta a la fidelidad del recuento de las detonaciones (serie 0.3.4: tabla 5.9) se ha encontrado que la zona de funcionamiento óptimo, relativa a la pérdida de presión en el sistema traductor, es la comprendida entre 90 y 130 mm H₂O.

De acuerdo con todo lo anterior, se han decidido las condiciones de operación a las que se deberán erectuar los experimentos definitivos. Constan en la tabla 6.2.

TABLA 6.2.- CONDICIONES DE OPERACION ESTABLECIDAS

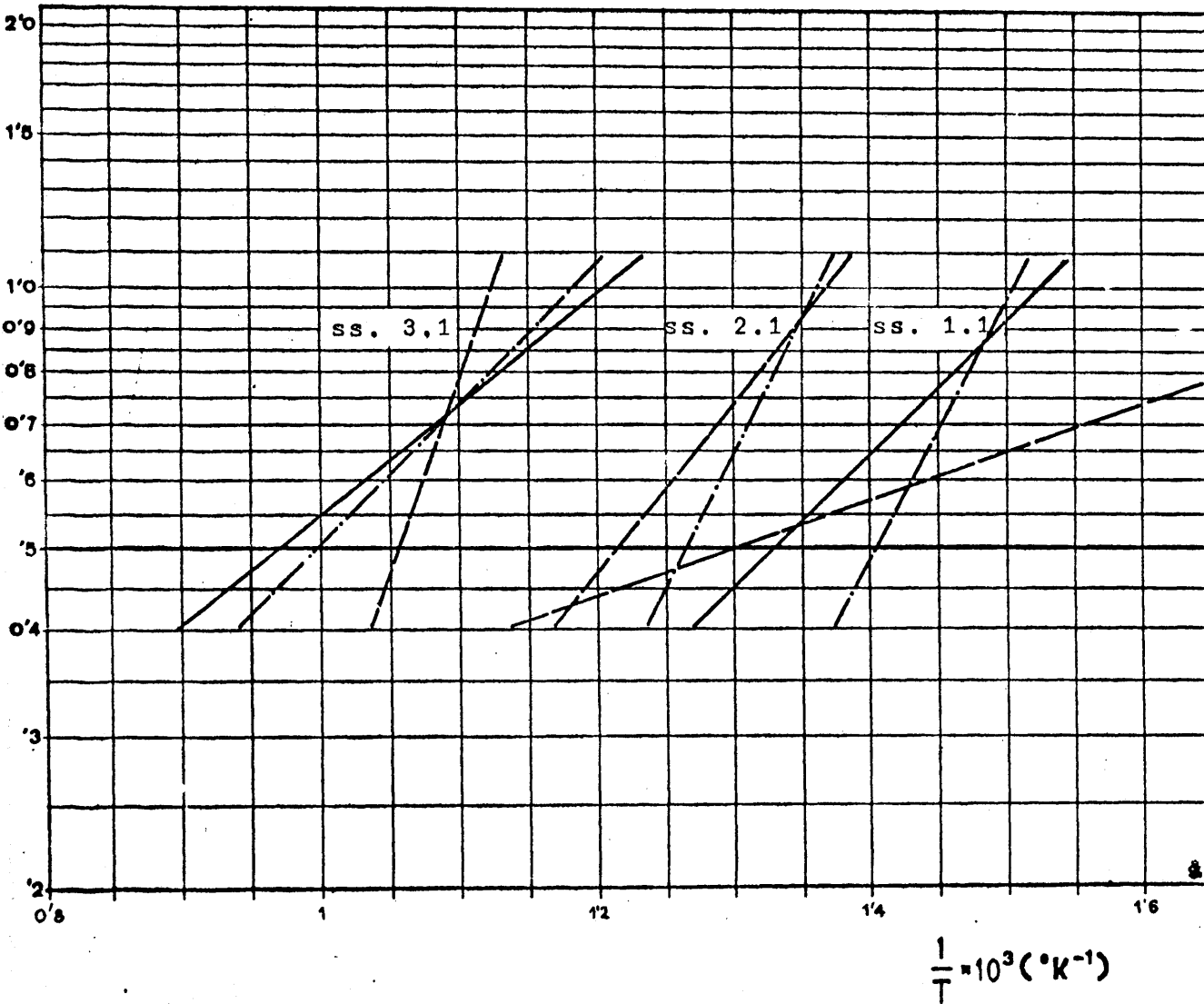
Caudal total de mezcla: 4 veces el mínimo de fluidización
Pérdida de presión en el sistema traductor: 90 - 130 mm H ₂ O

Los experimentos de funcionamiento (serie 0.4: tabla 5.10 y fig. 5.2) han establecido que la instalación montada opera satisfactoriamente. Al ajustarse los resultados a una recta, de acuerdo con la ecuación (105), se ve que las variaciones no muy grandes del caudal y de la composición no afectan de manera importante a las medidas efectuadas. También se entrevé ya la posibilidad de que el método experimental resulte adecuado a la determinación de la relación lapso-temperatura.

6.2. EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA RELACION LAPSO-TEMPERATURA Y LA TEMPERATURA DE IGNICION RAPIDA.

Los resultados de estos experimentos (tablas 5.11 a 5.19) se han elaborado tal como puede verse en el apéndice 8.6.1. En las figs. 6.1 y 6.3 a 6.10 se encuentra la representación $\log \delta\theta = f(1/T_{mo})$ tal como recomien

RECTAS LAPSO DE IGNICION - TEMPERATURA OBTENIDAS.



- PROPANO PURO
- · - BUTANO PURO
- - - BUTANO COMERCIAL

FIG.6.1

da la ecuación (105).

En la tabla 6.3 se ha reseñado un resumen de la elaboración citada de la cual, por el momento, se puede deducir que *los resultados obtenidos se ajustan excelentemente* (coeficientes de correlación lineal superiores al 95%) a la ecuación (105). Posteriormente, apartado 6.4, se efectuará la comparación de los valores obtenidos para la temperatura de ignición rápida con los procedentes de la bibliografía.

Otro aspecto interesante de los resultados es el de que se ha operado, tabla 5.19, en *condiciones de flujo francamente laminares* ya que el valor máximo del número de Reynolds ($Re = 180$) no llega a ser ni un 10% del valor que supone la transición entre los regímenes de circulación.

TABLA 6.3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES: LAPSO-TEMPERATURA; TEMPERATURA DE IGNICION RAPIDA

SERIE	COMBUSTIBLE	PARED REACTOR	LECHO DE ALUMINA	CORRELACION DEL AJUSTE (%)	$A \cdot 10^{-3}$ (%)	$B \cdot 10^3$ (seg)	T_{ign} ($^{\circ}C$)
1.1.1	propano puro	cuarzo	purificada	97,4	0,878	34,1	488
1.1.2	butano puro	"	"	99,3	2,604	0,11	438
1.1.3	butano comercial	"	"	95,0	1,564	4,05	475
2.1.1	propano puro	"	contaminada	96,5	2,230	0,89	537
2.1.2	butano puro	"	"	99,9	2,763	0,17	525
3.1.1	propano puro	acero refractario	"	95,0	4,472	0,01	679
3.1.2	butano puro	" "	"	96,9	1,604	12,8	736
3.1.3	butano comercial	" "	"	99,5	1,274	28,5	751

6.3. EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA RELACION LAPSO-CONCENTRACION Y LOS LIMITES DE IGNICION.

Los resultados de estos experimentos (tablas 5.20 a 5.27) se han elaborado según puede verse en el apéndice 8.6.2. Las figs. 6.11 a 6.18 incluyen las representaciones gráficas $\delta\theta = f(X_0)$ correspondientes. De ellas cabe deducir que *las variaciones del lapso que corresponden a los lími-*

ZONAS (ENTRE LIMITES) DE IGNICION DETERMINADAS.

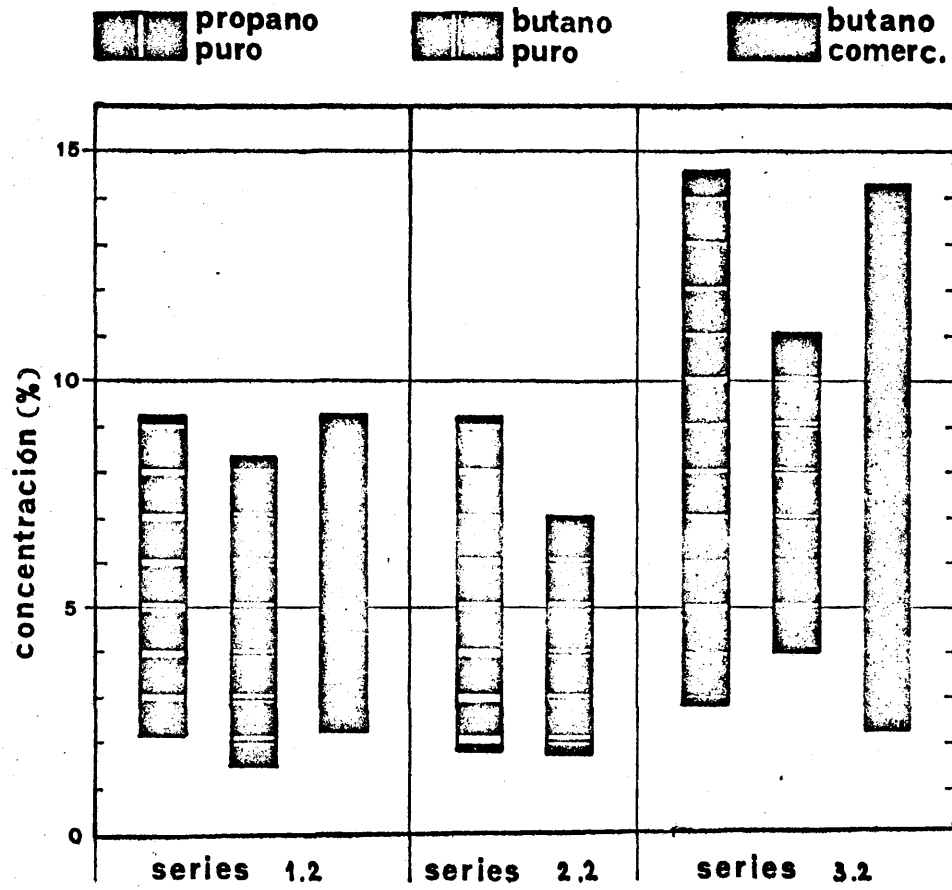


FIG.6.2

tes de ignición son suficientemente marcadas para que el método pueda utilizarse en su determinación. La tabla 6.4 y la fig. 6.2 resumen los resultados relativos a los límites de ignición cuya comparación con los procedentes de la bibliografía se efectuará en el apartado 6.4.

TABLA 6.4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES: LIMITES DE IGNICION

SERIE	COMBUSTIBLE	PARED REACTOR	RELLENO ALUMINA	LIMITE INFERIOR (%)	LIMITE SUPERIOR (%)
1.2.1	propano puro	cuarzo	purificada	2,1	9,2
1.2.2	butano puro	"	"	1,55	8,3
1.2.3	butano comercial	"	"	2,2	9,2
2.2.1	propano puro	"	contaminada	1,9	9,2
2.2.2	butano puro	"	"	1,85	7,0
3.2.1	propano puro	acero refractario	"	2,9	14,5
3.2.2	butano puro	" "	"	4,0	11,0
3.2.3	butano comercial	" "	"	2,3	14,3

6.4. COMPARACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS PROCEDENTES DE LA BIBLIOGRAFIA.

Se trata aquí de establecer si el método propuesto en el presente trabajo es válido para efectuar la medida de temperaturas de ignición rápida y de límites de ignición. Para ello se comparan los valores obtenidos con los procedentes de la bibliografía (ver apéndice 8.3). Esta comparación se halla en las tablas 6.5 y 6.6. En la reseña de los resultados procedentes del presente trabajo se hallan las posibilidades ensayadas:

- Ⓐ Pared de cuarzo - Al_2O_3 purificada
- Ⓑ Pared de cuarzo - Al_2O_3 contaminada
- Ⓒ Pared de acero - Al_2O_3 contaminada

TABLA 6.5.- COMPARACION CON LA BIBLIOGRAFIA: TEMPERATURAS DE IGNICION RAPIDA (°C)

COMBUSTIBLE	BIBLIOGRAFIA			ESTE TRABAJO		
	(90)	(87)	(89)	(A)	(B)	(C)
Propano puro	493	481	480	488	537	679
Butano puro	408	441	420	438	525	736
Butano comercial	-	-	-	477	-	727

TABLA 6.6.- COMPARACION CON LA BIBLIOGRAFIA: LIMITES DE IGNICION (% molar de combustible)

COMBUSTIBLE	LIMITE INFERIOR					LIMITE SUPERIOR				
	BIBLIOGRAFIA		ESTE TRABAJO			BIBLIOGRAFIA		ESTE TRABAJO		
	(87)	(89)	A	B	C	(87)	(89)	(A)	(B)	(C)
Propano puro	2,10	2,25	2,10	1,90	2,90	10,10	9,40	9,20	9,20	14,50
Butano puro	1,86	1,85	1,55	1,85	4,00	8,41	8,40	8,30	7,00	11,00
Butano comercial	1,88*	1,88*	2,20	-	2,30	8,59*	8,50*	9,20	-	14,30

*Calculados con el ecuación (107) aplicada a la composición que consta en el apéndice 8.5.

De las comparaciones efectuadas se deduce que los valores obtenidos, con la pared del reactor de cuarzo y con alúmina purificada como relleno, son claramente aceptables ya que sus diferencias, respecto de los valores procedentes de la bibliografía, caen dentro de las discrepancias observadas entre diferentes autores.

Sobre la influencia de la pared metálica, y de la contaminación de relleno por los óxidos procedentes de ésta, cabe decir que distorsiona importantemente los valores. Para estudiar dicha influencia se va a efectuar, en el próximo apartado, una comparación interna entre los resultados aquí obtenidos.

6.5. COMPARACION INTERNA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Se trata de desglosar y calificar la influencia que ejercen la pared metálica (acero refractario: 25% Cr, 20% Ni, 14% Si, 1,0% Mn, 52% Fe) y la contaminación del relleno (Al_2O_3) con los óxidos incorporados debido a la acción abrasiva del lecho fluidizado sobre dicha pared (ver apartado 2.10).

Para efectuar la comparación (tabla 6.7) se ha recurrido al cálculo de unas razones indicativas, cuyo sentido es el siguiente:

$\frac{\textcircled{B}}{\textcircled{A}}$: influencia de la contaminación del relleno por los óxidos.

\textcircled{A}

$\frac{\textcircled{C}}{\textcircled{B}}$: influencia de la pared metálica.

\textcircled{B}

$\frac{\textcircled{C}}{\textcircled{A}}$: influencia combinada de la contaminación y de la pared metálica.

\textcircled{A}

Después se ha obtenido el valor medio, para los combustibles ensayados, y la diferencia respecto de 1 (valor que supone la ausencia de influencia alguna) que se ha referido a tanto por ciento para mayor claridad.

La calificación de las influencias se ha efectuado según el siguiente criterio. BAJA: distorsión inferior al 10% que puede englobar los errores de experimentación habitualmente aceptados; MEDIA: del 10 al 30%; ALTA: del 30 al 50%; MUY ALTA: superior al 50%.

Como consecuencia general de la comparación efectuada en la tabla 6.7 se sigue el que se haya de *evitar necesariamente la presencia de metales* (pared, vainas termométricas, etc) en la zona de reacción del aparato y que *sea conveniente eliminar también la presencia de los óxidos metálicos* en dicha zona y en el lecho (contaminaciones, paredes, vainas de arcilla refractaria portadora de óxidos metálicos, etc).

TABLA 6.7.- COMPARACION INTERNA

COMBUSTIBLE	ⓑ / ⓐ			ⓒ / ⓑ			ⓒ / ⓐ		
	T _{ign}	Li	Ls	T _{ign}	Li	Ls	T _{ign}	Li	Ls
Propano puro	1,1004	0,9047	1,0000	1,2644	1,5260	1,5760	1,3913	1,3810	1,5760
Butano puro	1,1986	1,1930	0,8433	1,6803	2,1620	1,5710	1,6803	2,5810	1,3250
Butano comercial	-	-	-	-	-	-	1,5810	1,0450	1,5540
MEDIA	1,15	1,05	0,92	1,47	1,84	1,57	1,55	1,67	1,48
DIFERENCIA (× 100)	15%	5%	8%	47%	84%	57%	55%	67%	48%
CALIFICACION DE LA INFLUENCIA	MEDIA	BAJA	BAJA	ALTA	MUY ALTA	MUY ALTA	MUY ALTA	MUY ALTA	ALTA

6.6. RECAPITULACION.

En el presente apartado se recoge una síntesis de la discusión de los resultados obtenidos.

De los *experimentos previos* (apartado 6.1) se deduce:

- a) la validez de un nuevo medidor de caudales para gases.
- b) curvas de calibrado de diferentes diafragmas para el medidor citado (apêndice 8.7).
- c) velocidades mínimas de fluidización en diferentes condiciones determinándose los valores aplicables al presente montaje experimental (tabla 6.1)
- d) condiciones óptimas de funcionamiento del presente dispositivo experimental (tabla 6.2).

De los *experimentos principales* (apartados 6.2 a 6.5) se deduce:

- a) los resultados $\delta\theta = f(T_{mo})$ se ajustan excelentemente a la ecuación (105), (tabla 6.3).
- b) toda la experimentación se ha efectuado en condiciones de flujo francamente laminares, (tabla 5.19).
- c) las variaciones del lapso que corresponden a los límites de ignición, con pared y relleno inertes son claramente aceptables (tablas 6.5 y 6.6).

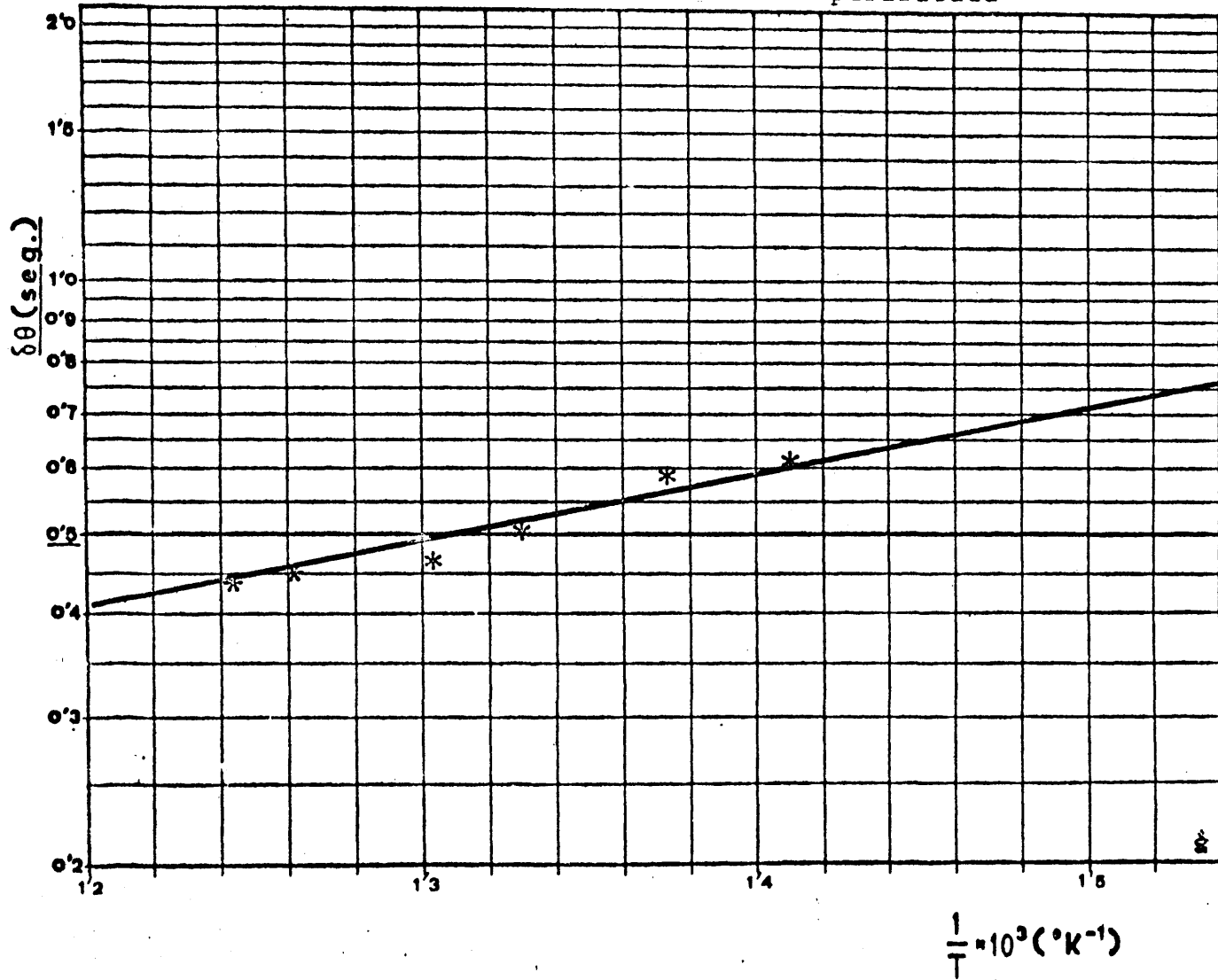
veniente evitar la de óxidos en el aparato si se desea que las medidas efectuadas proporcionen resultados correctos.

En conjunto, ha quedado demostrada la validez del método definido en el apartado 2.13 y cubiertos los objetivos previstos en el apartado 2.14.

SERIE 1.1.1.- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: propano p. COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo RELLENO: alúmina purificada



PENDIENTE: 878

ORD. ORIG.: $34.1 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 97.4%

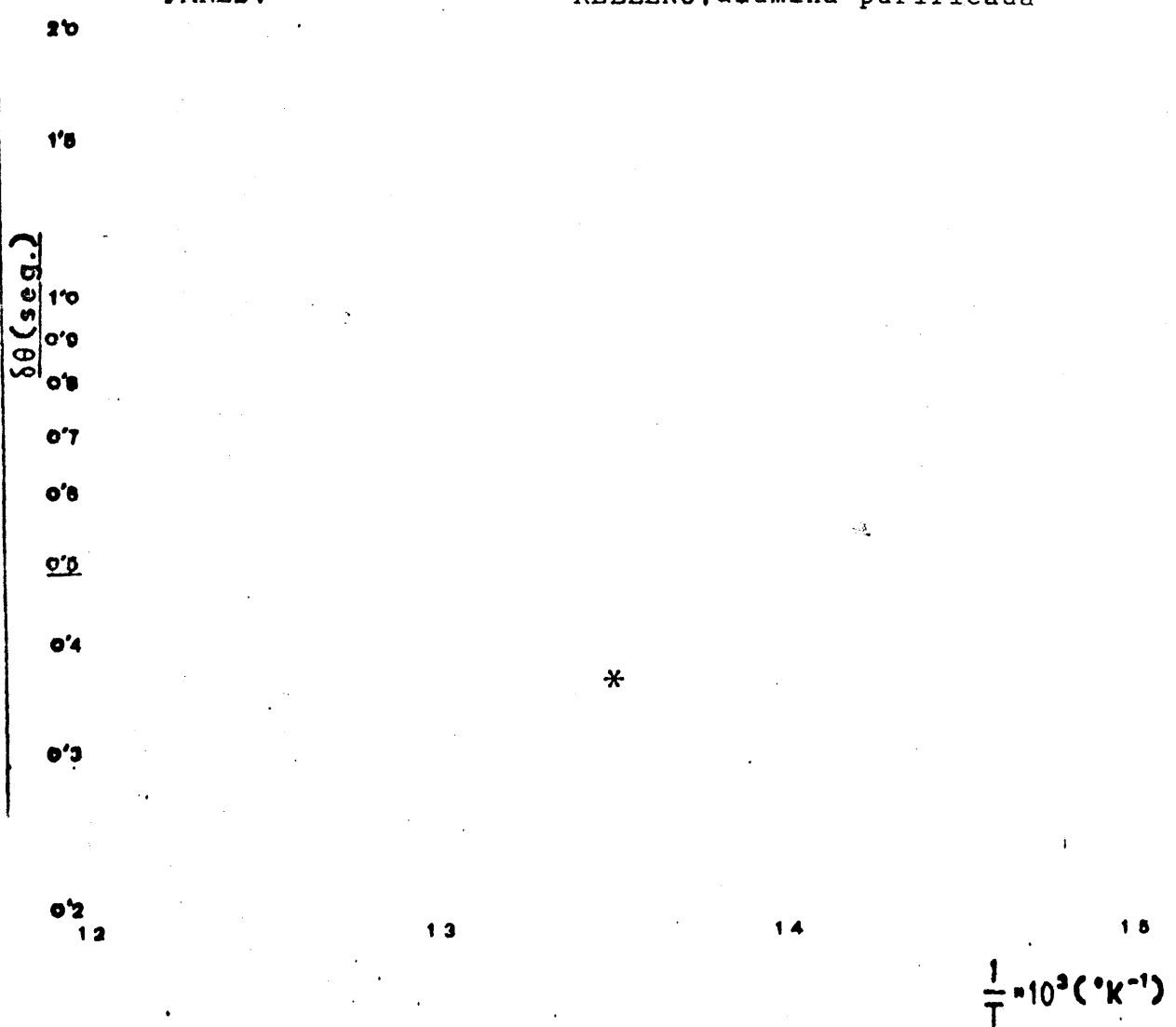
TEMPERATURA DE IGNICION: 488°C

FIG.6.3

SERIE 1, 1, 2.- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano puro COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo RELLENO: alúmina purificada



PENDIENTE: 2604

ORD. ORIG.: $0.11 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 99.3%

TEMPERATURA DE IGNICION: 438°C

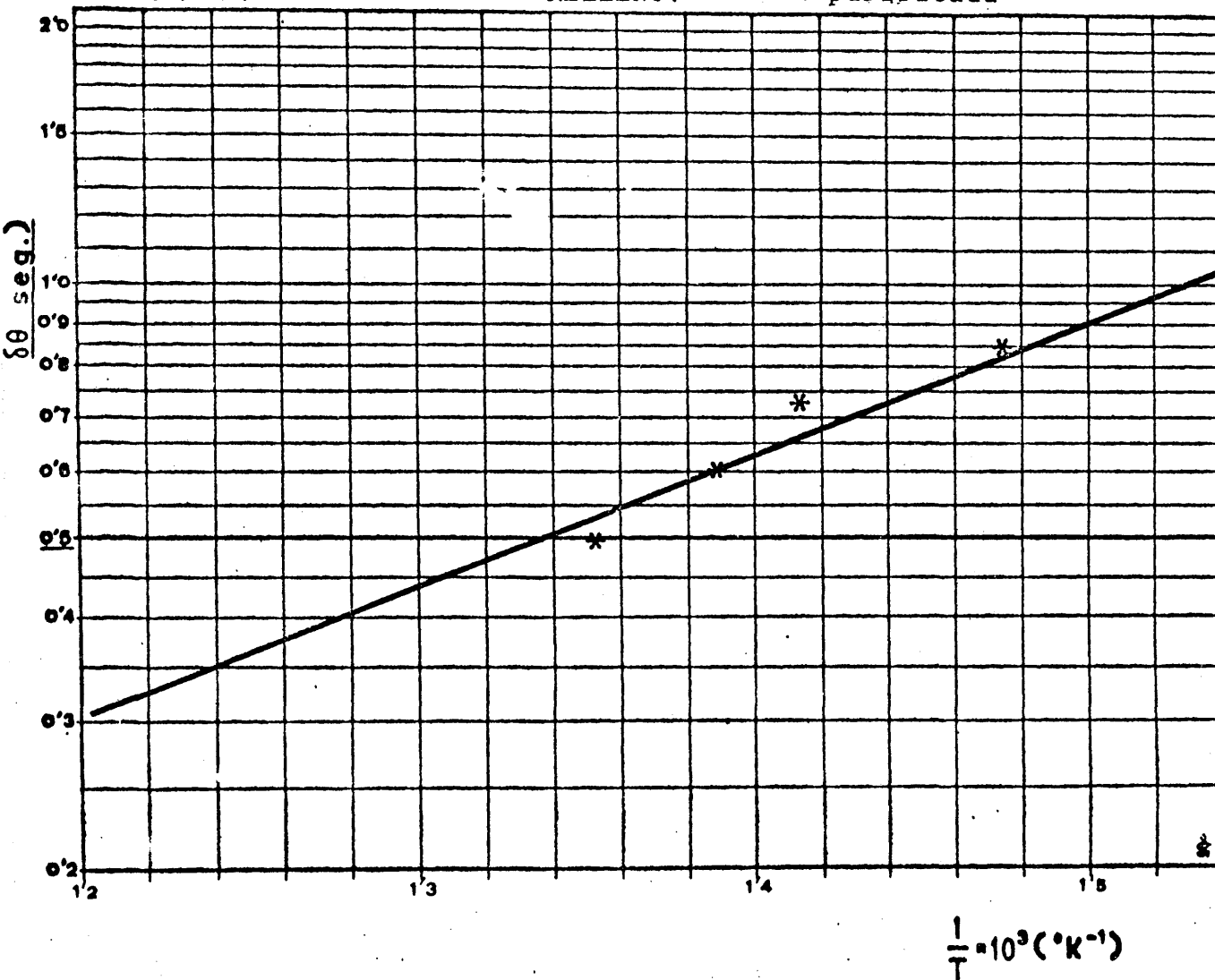
FIG.6.4

SERIE 1.1.3 .- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano com. COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo

RELLENO: alúmina purificada



PENDIENTE: 1564

ORD. ORIG.: $4.05 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 95.0%

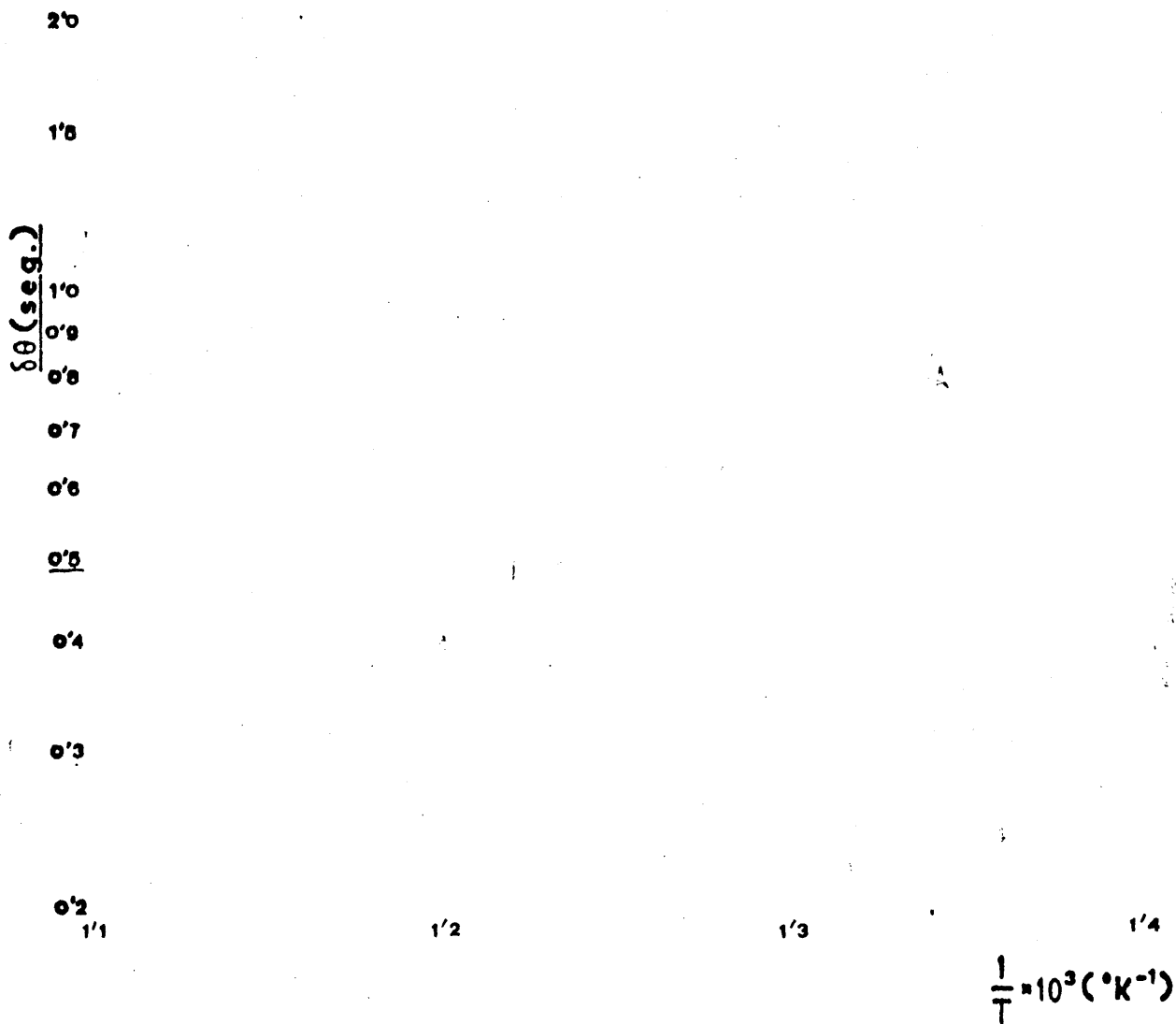
TEMPERATURA DE IGNICION: 475°C

FIG.6.5

SERIE 2.1.1 .- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: propano p. COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo RELLENO: alúmina contaminada



PENDIENTE: 1230

ORD. ORIG.: $0.89 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 96.5%

TEMPERATURA DE IGNICION: 537°C

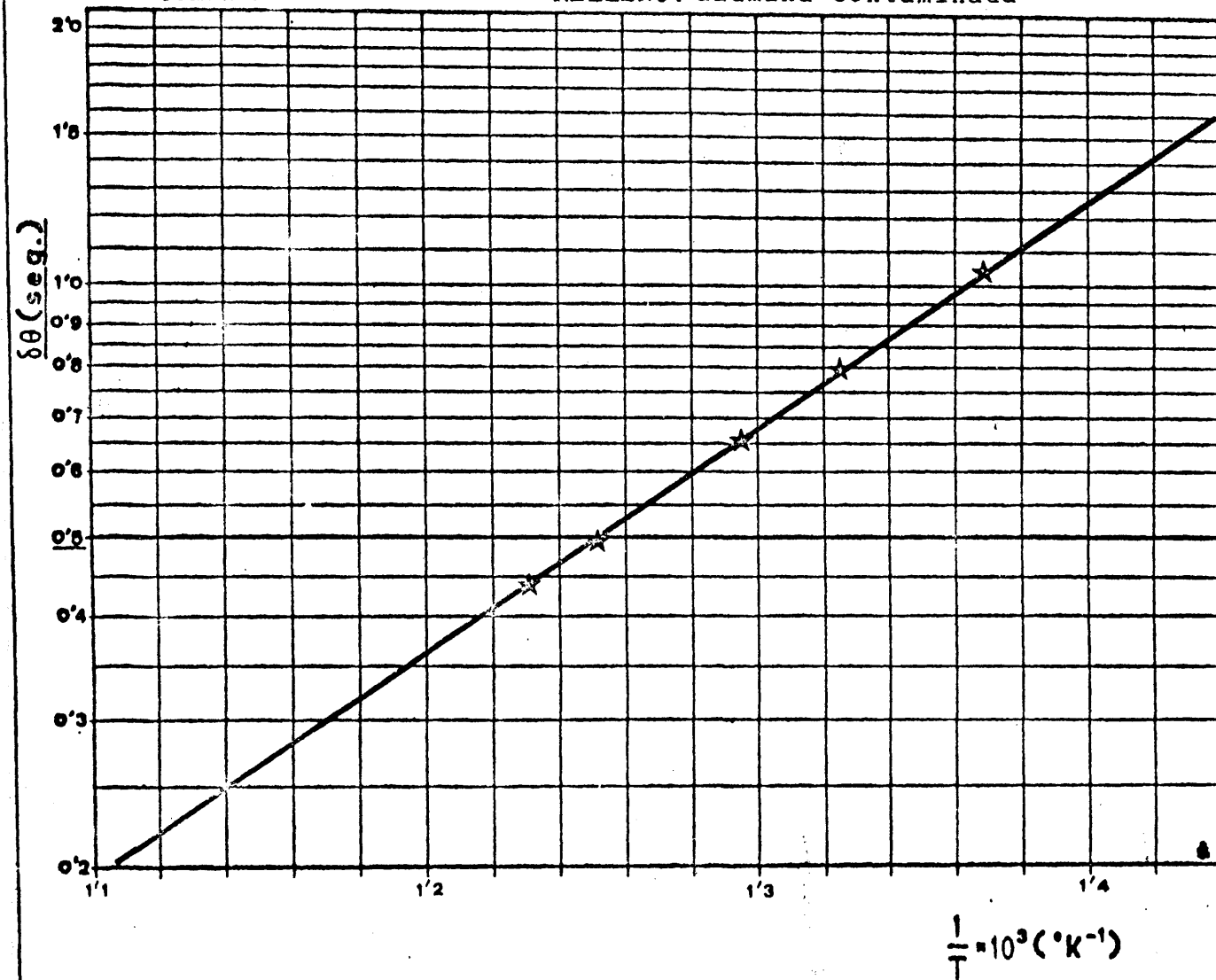
FIG.6.6

SERIE 2.1.2.- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano p. COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo

RELLENO: alúmina contaminada



PENDIENTE: 2763

ORD. ORIG.: $0.17 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 99.9%

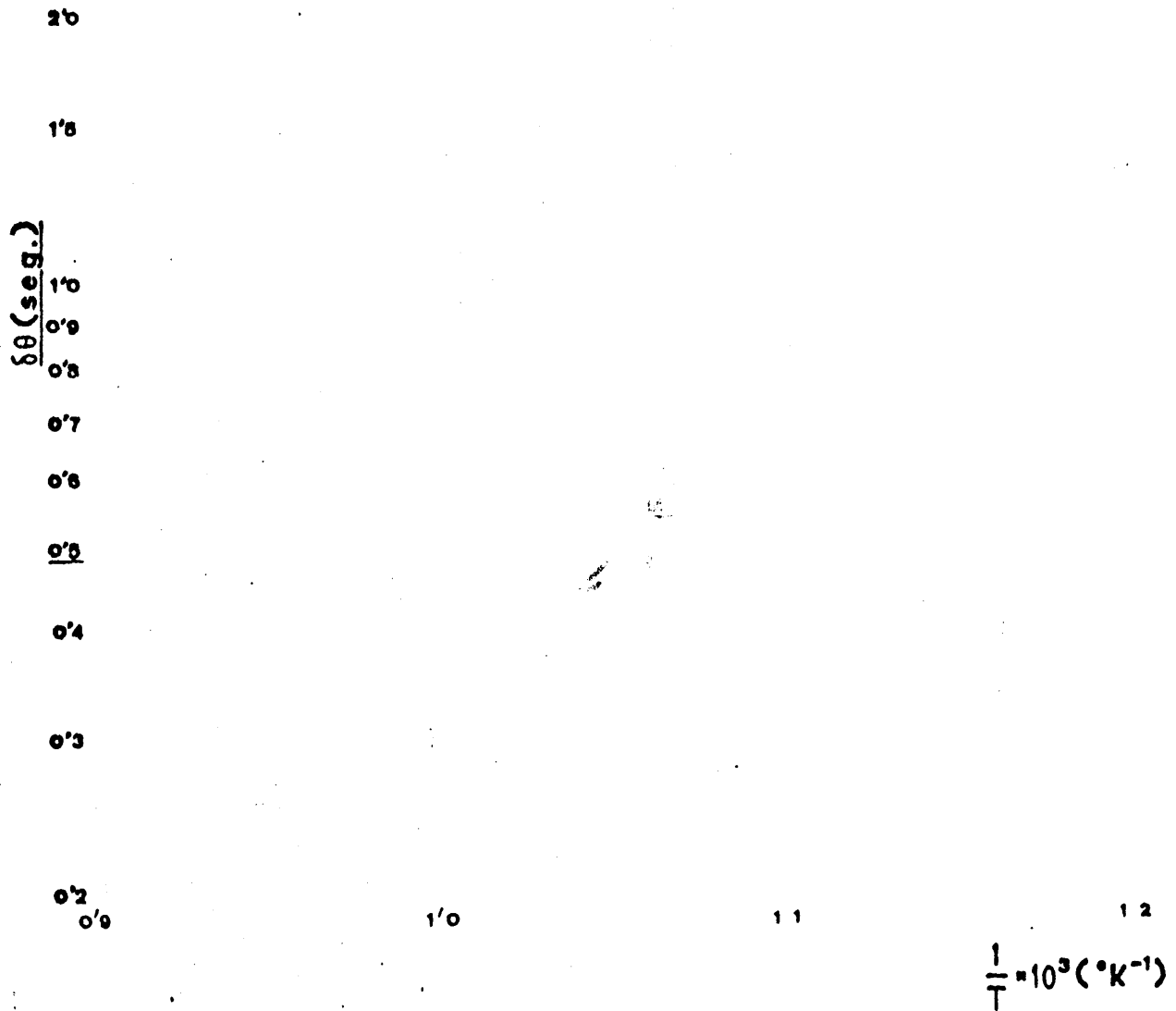
TEMPERATURA DE IGNICION: 525°C

FIG.6.7

SERIE 3, 1, 1, - TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: propano p. COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario RELLENO: alúmina contaminada



PENDIENTE: 4,472

ORD. ORIG.: $0,01 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 95,0%

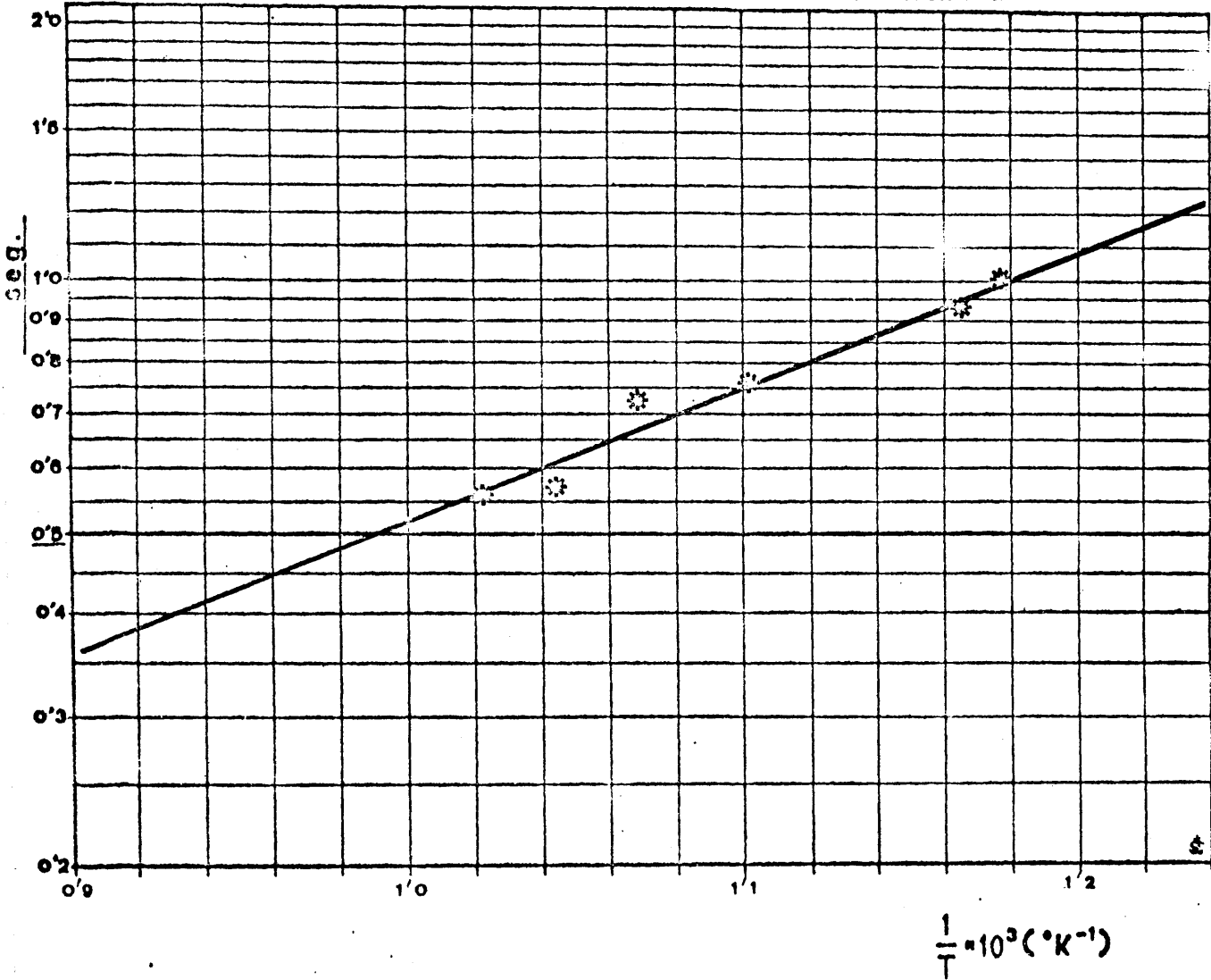
TEMPERATURA DE IGNICION: 679°C

FIG.6.8

SERIE 3.1.2.- TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano p. COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario RELLENO: alúmina contaminada



PENDIENTE: 1604

ORD. ORIG.: $12'8 \cdot 10^{-3}$

COEFIC. CORRELACION LINEAL: 96'9%

TEMPERATURA DE IGNICION: 736°C

FIG.6.9

SERIE 3 . 1 . 3 . - TEMPERATURA DE IGNICION.

COMBUSTIBLE: butano com. COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario RELLENO: alúmina contaminada

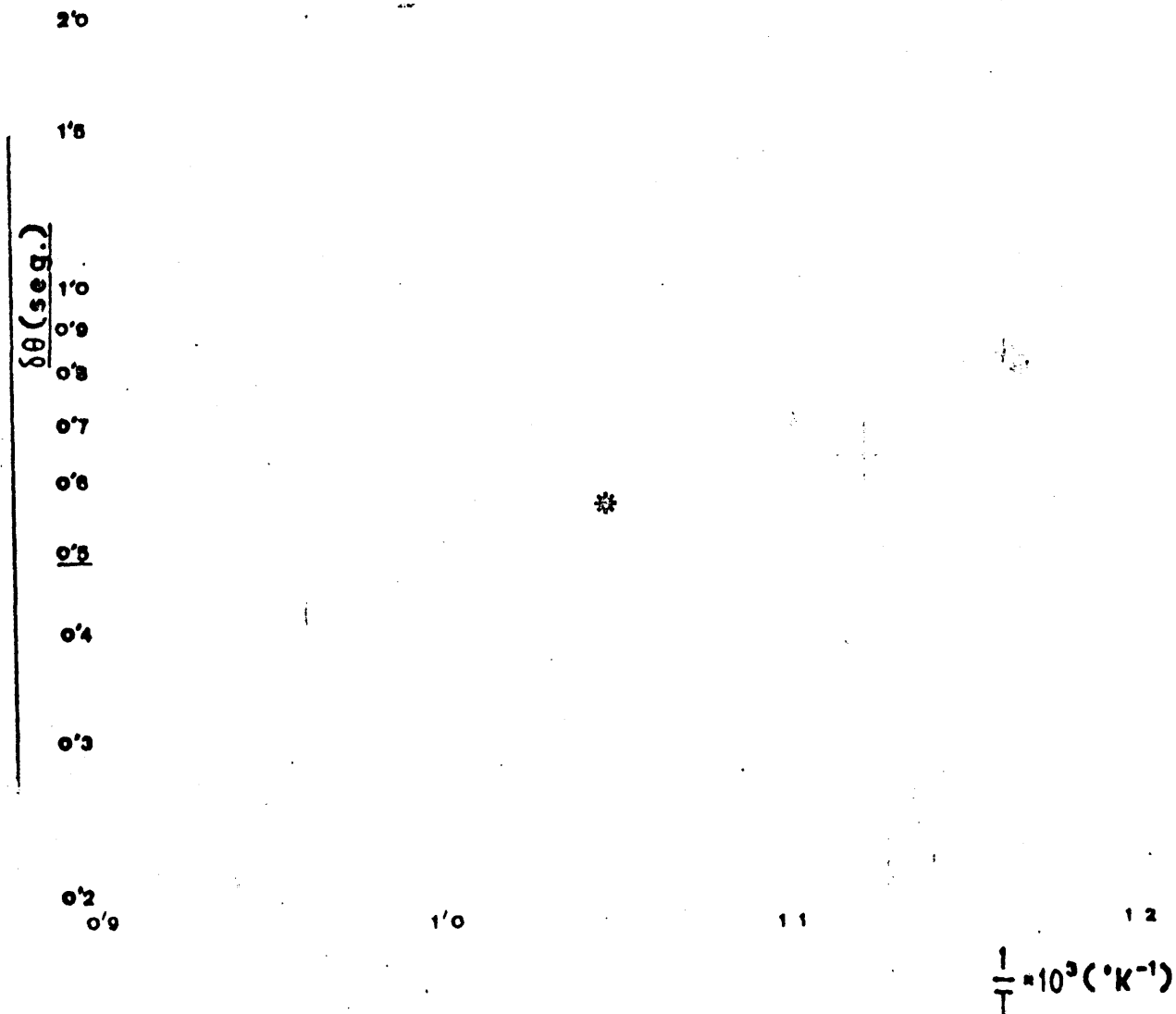


FIG.6.10

SERIE 1.2.1.- LIMITES DE IGNICION

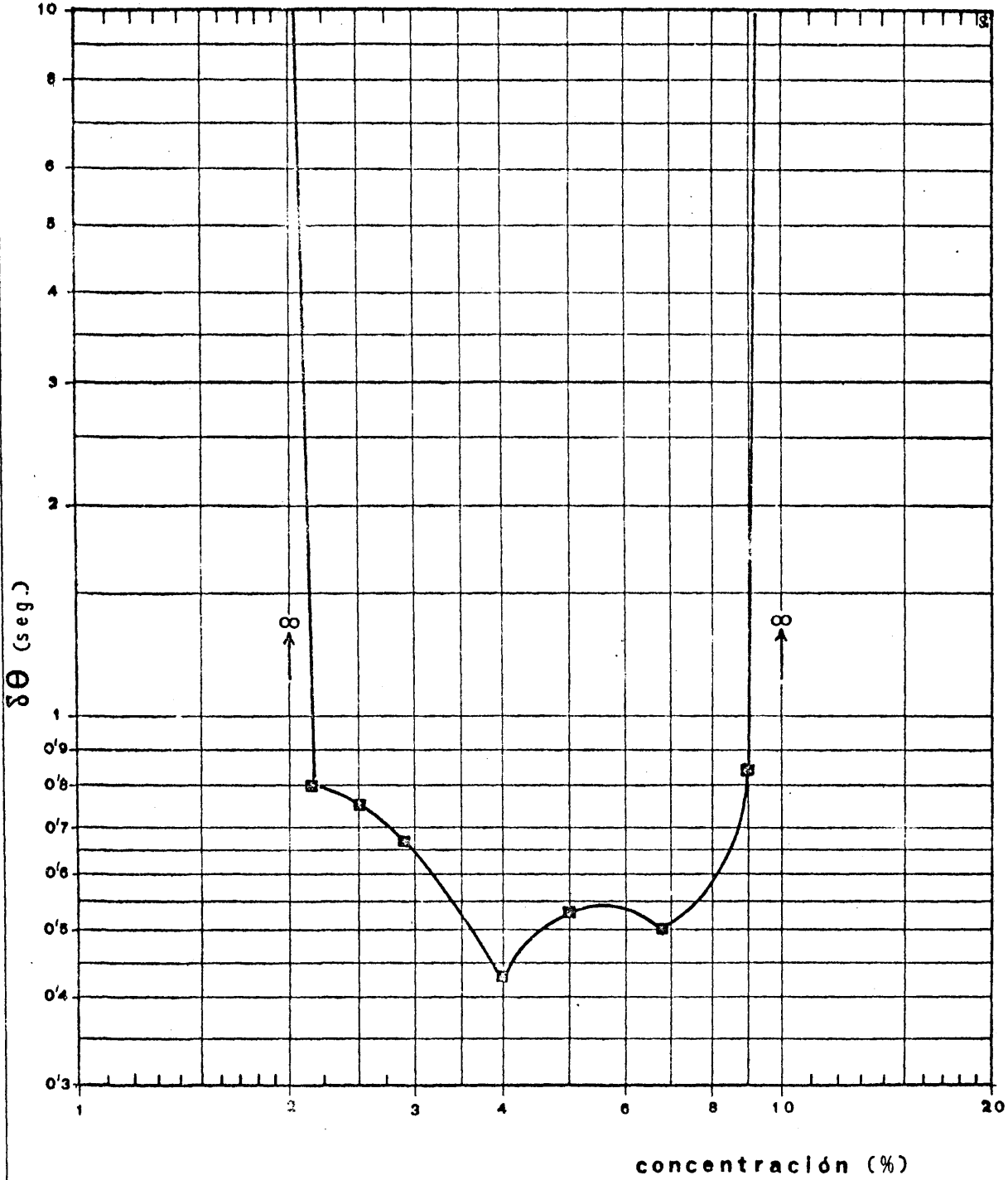
COMBUSTIBLE: propano puro

COMPONENTE: aire puro

PARED: cuarzo

RELLENO: alúmina purificada

TEMPERATURA: 480°C



LIMITE INFERIOR: 2'1%

LIMITE SUPERIOR: 9'2%

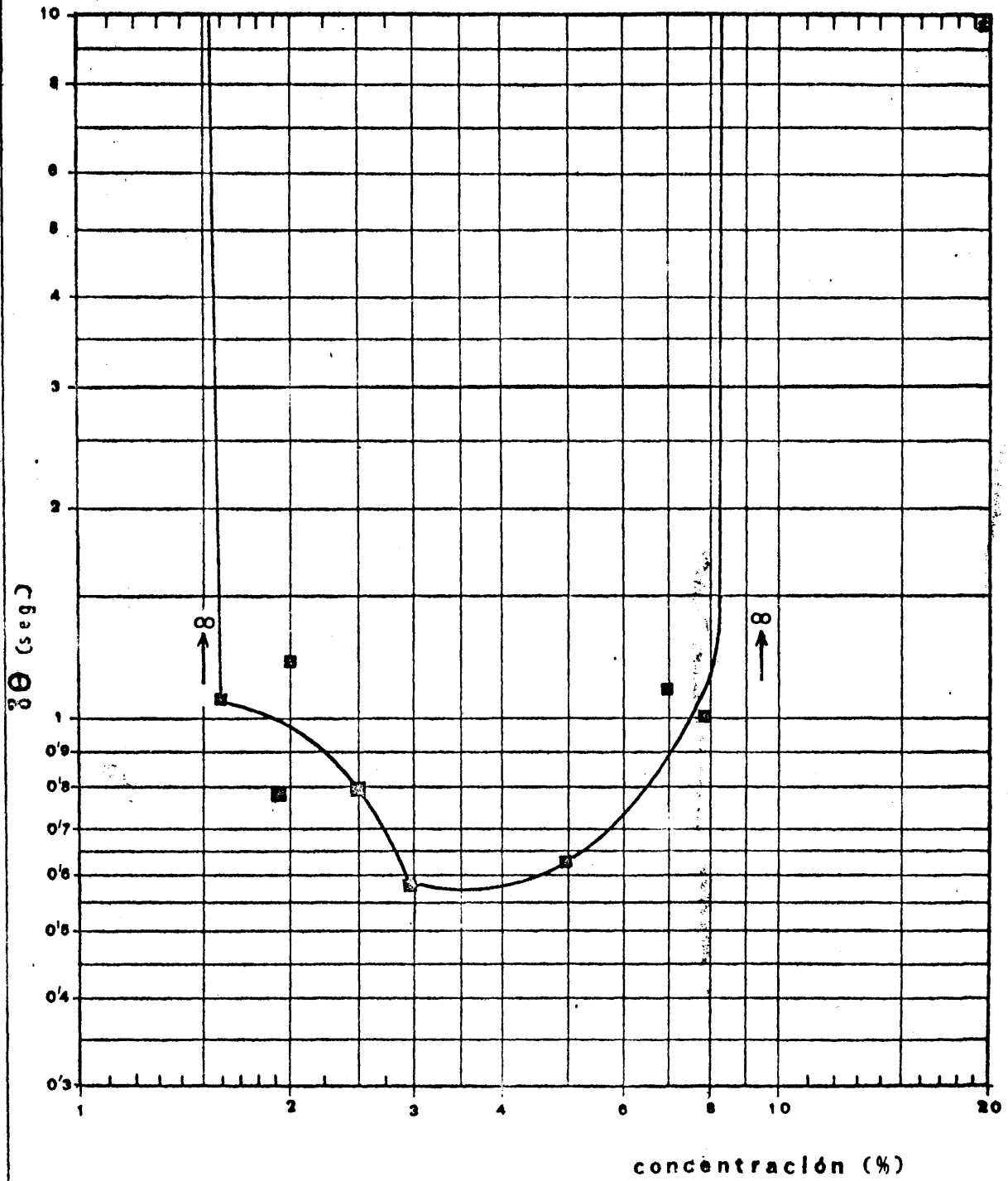
FIG.6.11

SERIE 1.2.2.- LIMITES DE IGNICION

COMBUSTIBLE: butano puro
PARED: cuarzo

COMPONENTE: aire puro
RELLENO: alúmina purificada

TEMPERATURA: 435°C



LIMITE INFERIOR: 1'55%

LIMITE SUPERIOR: 8'3%

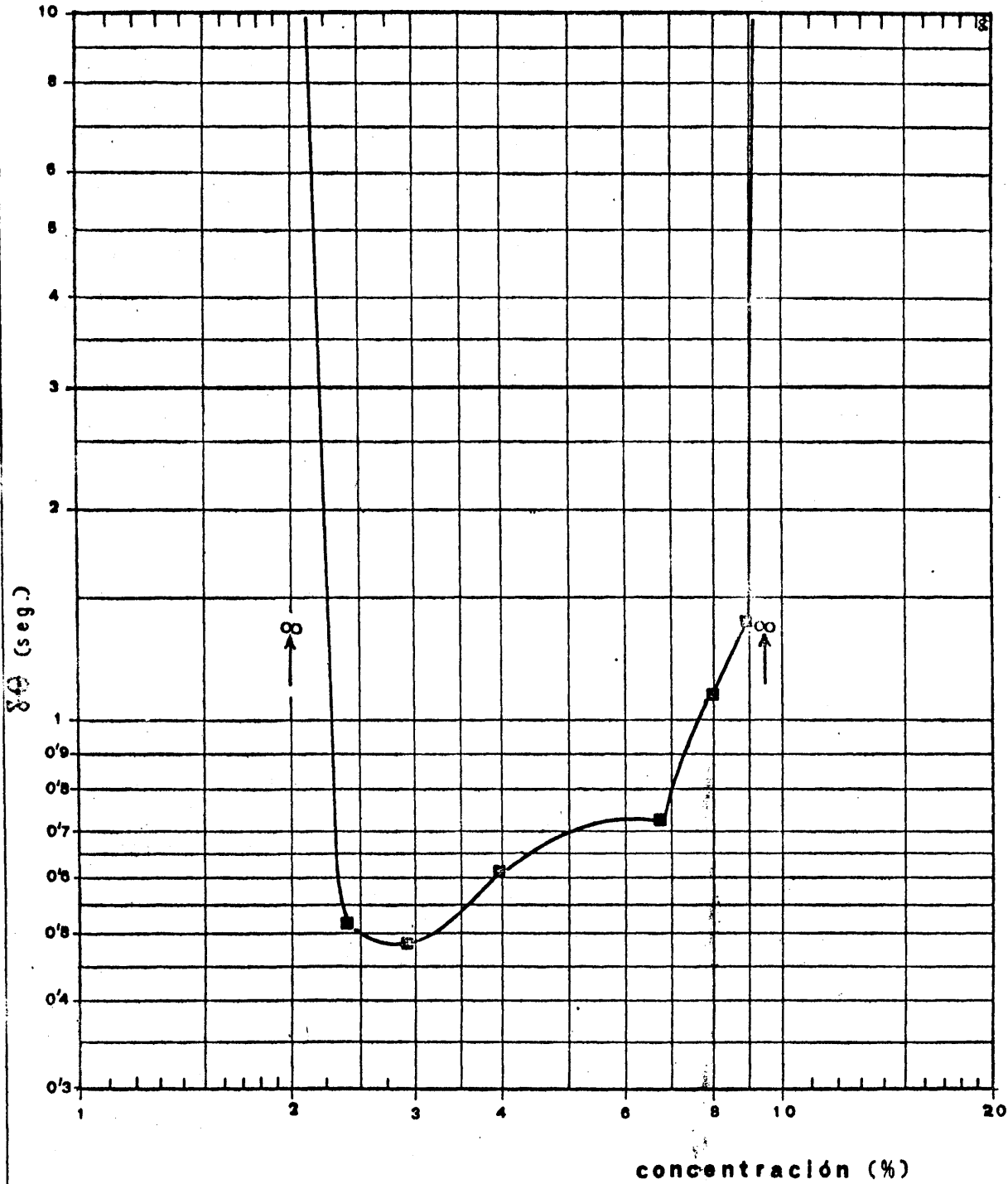
FIG.6.12

SERIE 1.2.3.- LIMITES DE IGNICION

COMBUSTIBLE: butano comercial
PARED: cuarzo

COMBURENTE: aire puro
RELLENO: alúmina purificada

TEMPERATURA: 450°C



LIMITE INFERIOR: 2'2%

LIMITE SUPERIOR: 9'2%

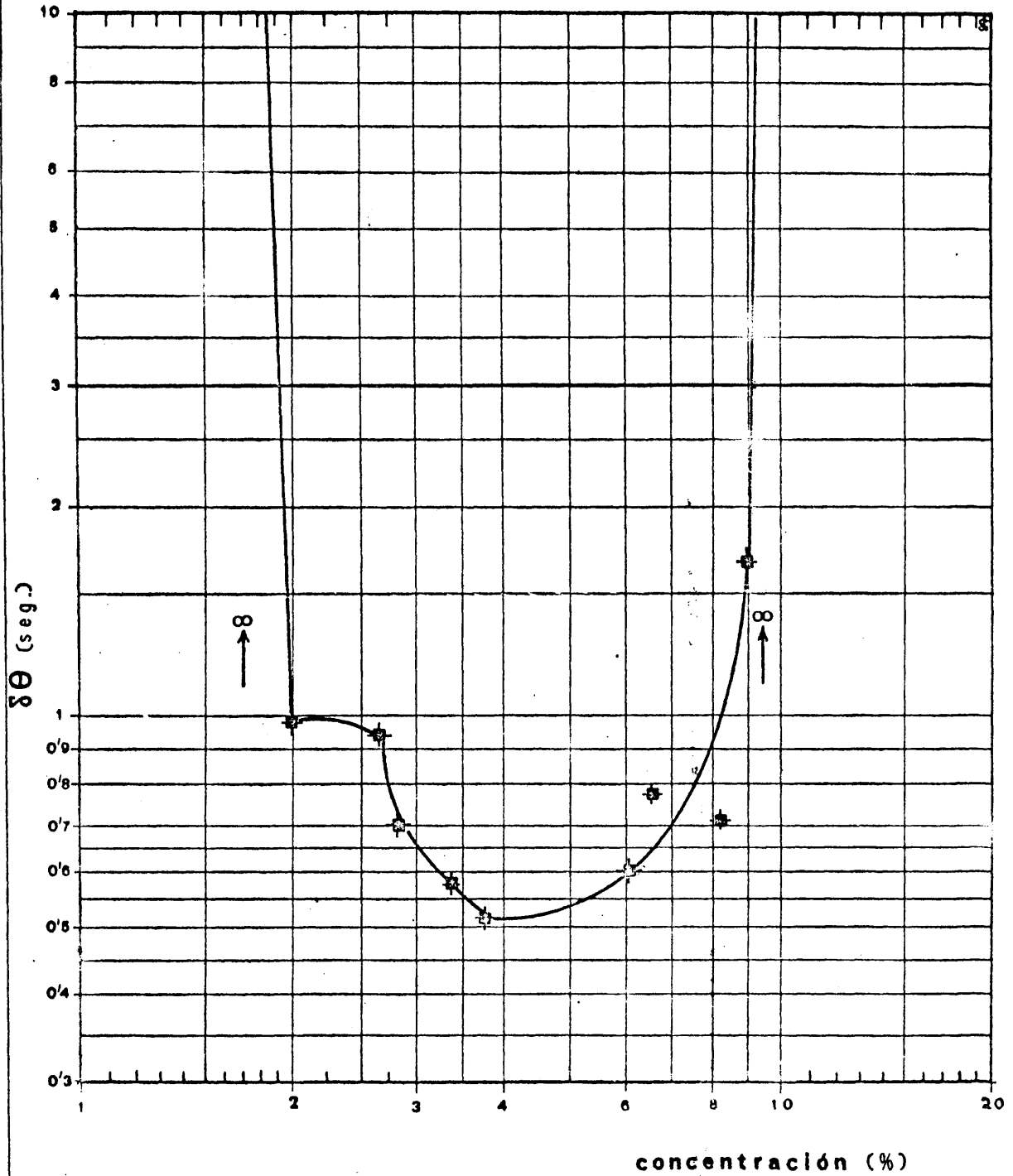
FIG.6.13

SERIE 2.2.1.- LIMITES DE IGNICION

COMBUSTIBLE: propano puro
PARED: cuarzo

COMBURENTE: aire puro
RELLENO: alúmina contaminada

TEMPERATURA: 540 °C



LIMITE INFERIOR: 1'9 %

LIMITE SUPERIOR: 9'2 %

FIG.6.14

SERIE 2.2.2.- LIMITES DE IGNICION

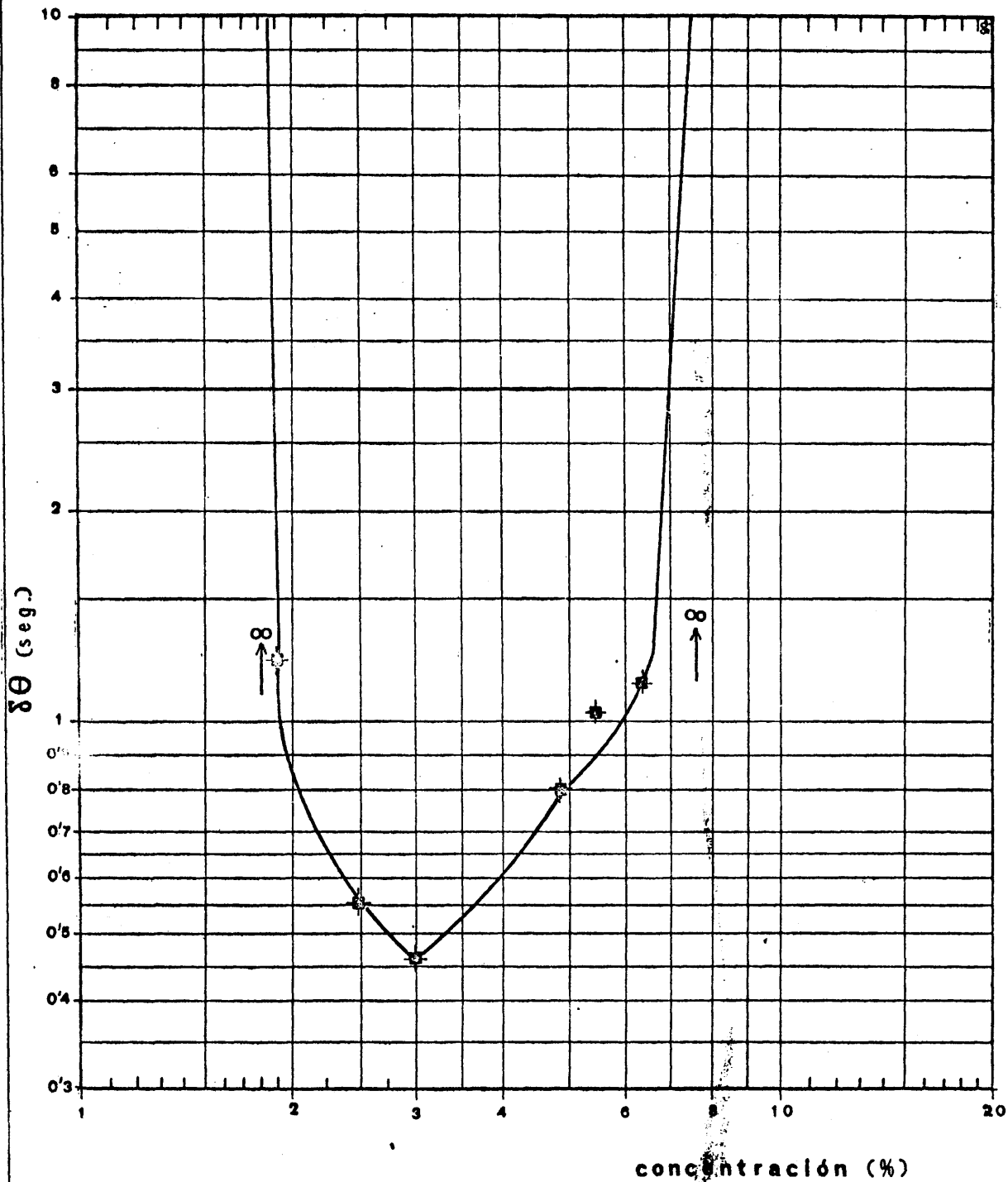
COMBUSTIBLE: butano puro

COMBURENTE: aire puro

PARED: cuarzo

RELLENO: alúmina contaminada

TEMPERATURA: 520°C



LIMITE INFERIOR: 1'85%

LIMITE SUPERIOR: 7'0%

FIG.6.15

SERIE 3.2.1.- LIMITES DE IGNICION

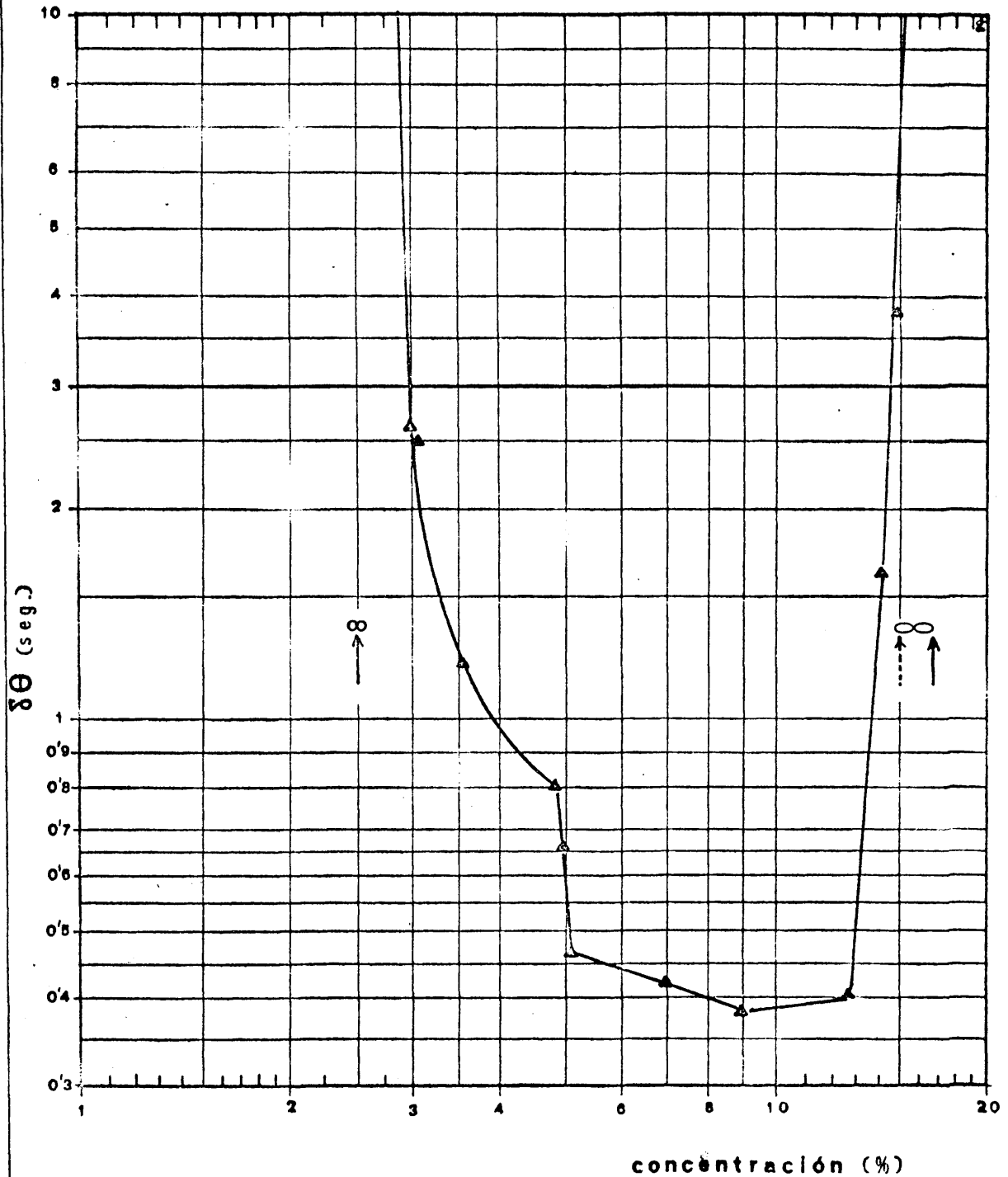
COMBUSTIBLE: propano puro

COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario

RELLENO: alúmina contaminada

TEMPERATURA: 665 °C



LIMITE INFERIOR: 2'9 %

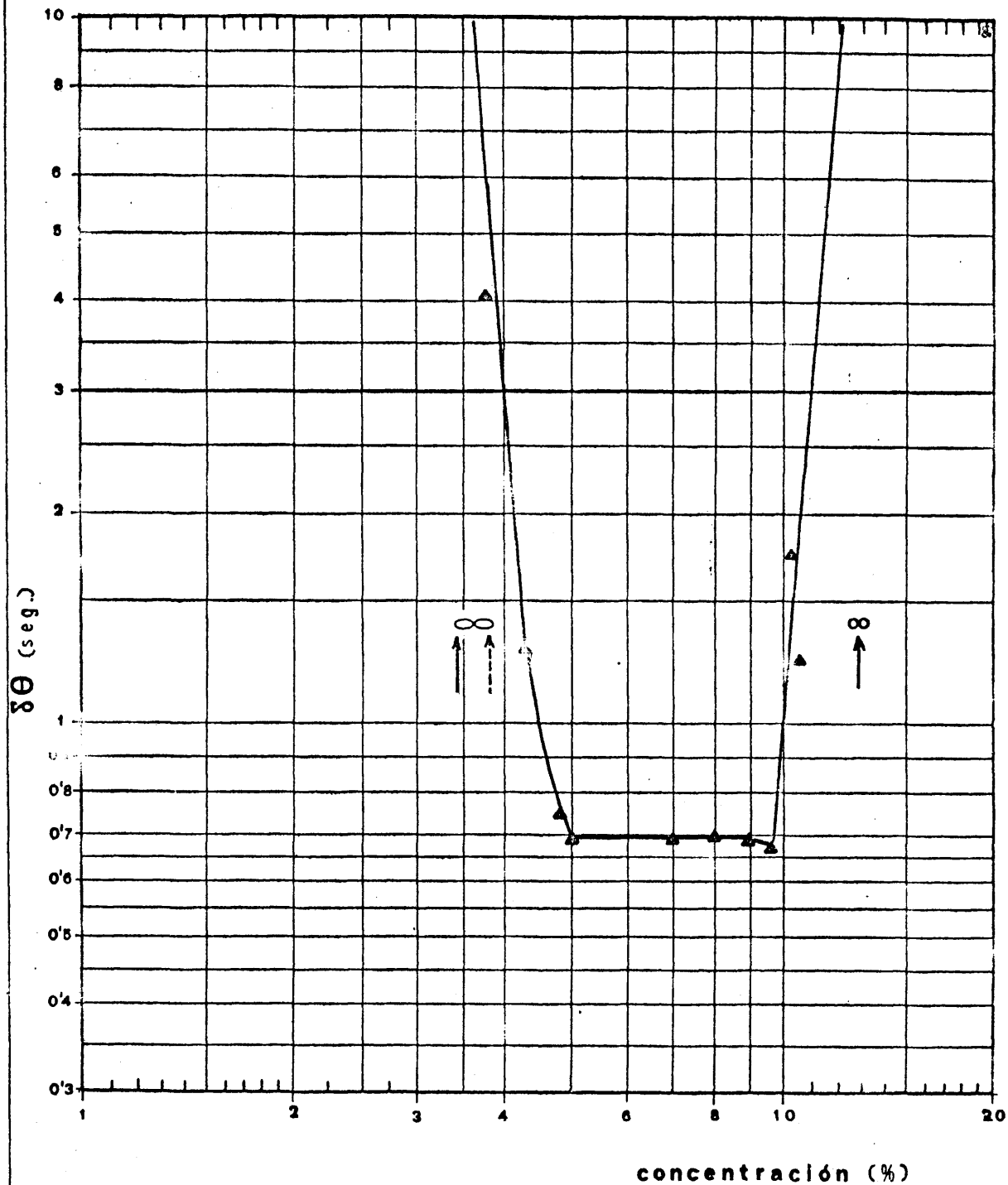
LIMITE SUPERIOR: 14'5 %

FIG.6.16

SERIE 3.2.2.- LIMITES DE IGNICION

COMBUSTIBLE: butano puro
PARED: acero refractario

COMBURENTE: aire puro
RELLENO: alúmina contaminada
TEMPERATURA: 659 °C



LIMITE INFERIOR: 4'0 %

LIMITE SUPERIOR: 11'0 %

FIG.6.17

SERIE 3.2.3.- LIMITES DE IGNICION

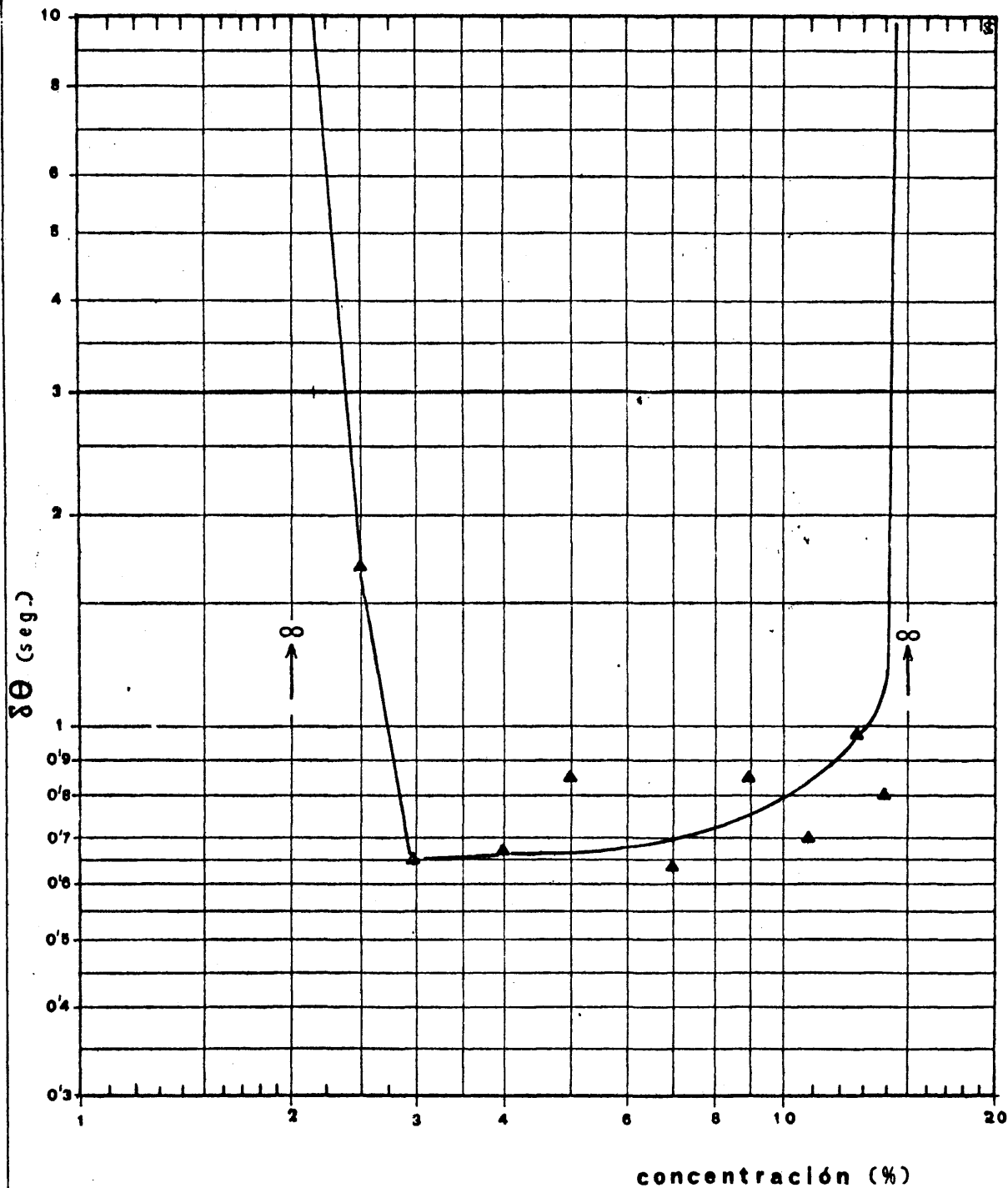
COMBUSTIBLE: butano comercial

COMBURENTE: aire puro

PARED: acero refractario

RELLENO: alúmina contaminada

TEMPERATURA: 650 °C



LIMITE INFERIOR: 2'3 %

LIMITE SUPERIOR: 14'3 %

FIG.6.18

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. CONCLUSIONES.

El método propuesto, tal como se definió y discutió en el apartado 2.13, es válido para la determinación de:

- a) La relación lapso de ignición-temperatura inicial.
- b) La relación lapso de ignición-concentración inicial.
- c) Temperaturas de ignición rápida.
- d) Límites de ignición.

o sea, de las *condiciones de ignición térmica espontánea* en las cercanías de la presión atmosférica.

El reactor utilizado deberá tener las paredes y el relleno inertes, valiendo para el caso el cuarzo y la alúmina purificada respectivamente, si se quiere que los resultados obtenidos sean correctos.

Es necesario eliminar, del lecho y la zona de reacción, la presencia de elementos constructivos (vainas, etc) que sean de metales o de sus óxidos. A este respecto no se han de olvidar las arcillas refractarias que puedan estar contaminadas por óxidos metálicos.

Una velocidad, de circulación de la mezcla gaseosa por el reactor, que sea 4 veces la mínima de fluidización parece ser adecuada porque proporciona una gran eficacia al lecho fluidizado a la vez que permite la circulación, por la zona de reacción, en un régimen francamente laminar. Es to último hace que las medidas sean comparables a las obtenidas en aparatos sin circulación de la mezcla gaseosa.

7.2. RECOMENDACIONES.

La validez del método propuesto que se ha establecido en el presente trabajo da origen a un cúmulo de posibilidades para continuar la investi-

gación en esta línea. Las que tienen una vigencia más inmediata dan lugar a las recomendaciones siguientes:

1) Estudiar la influencia de la presión para ver si se puede trabajar en condiciones que permitan la extensión del método al estudio de la ignición por reacción en cadena y de otros fenómenos propios de las bajas presiones (llamas frías, inversión del coeficiente de temperatura). Así interesa llegar a establecer el dominio $(P, T, \delta\theta)$ de aplicación de este nuevo método tal como se ha hecho para otros en la fig. 2.19.

2) Investigar más a fondo la influencia de la temperatura de la pared disponiendo microtermopares en la misma.

3) Estudiar la influencia de la circulación (Re) estrechando el reactor en su zona de reacción.

4) Intentar la obtención de valores del coeficiente individual de transmisión del calor (h') en la zona de reacción. Esto puede interesar para el estudio de sistemas explosivos gaseosos en flujo turbulento.

5) Medir el perfil axial de temperaturas en el lecho fluidizado para reducir su altura, y con ello el tiempo de residencia de la mezcla gaseosa en el mismo, al mínimo. Así se eliminará el posible exceso de altura de lecho teniendo en cuenta, no obstante, la zona del mismo que se requiere para que la sonda pueda medir correctamente T_{mo} .

6) Adaptar medios ópticos de detección y dispositivos para el análisis instantáneo, de las especies implicadas en los fenómenos, tal como se hace en otros métodos.

7) Puesta a punto del dispositivo vaporizador para poder aplicar el método a realizar medidas con combustibles vaporizados.

8) Alargar el reactor para que sea posible medir lapsos más prolongados, pero asegurando la uniformidad de la temperatura de la pared a lo largo de toda la zona de reacción.

8. APENDICES

8.1. FLUIDIZACION.

Ya que en el método propuesto y utilizado en el presente trabajo una de las principales características está en la utilización de un lecho fluidizado, como medio para efectuar la calefacción de la mezcla gaseosa reactante y para evitar que el fenómeno de la ignición se produzca antes de que esa alcance la temperatura deseada por el experimentador, parece conveniente incluir aquí una revisión somera sobre la fluidización y sus propiedades más importantes en el orden práctico.

La *fluidización* es una operación unitaria en la que, por acción de un fluido en movimiento, se provoca un estado de agitación en una fase sólida integrada por un material granular.

El comportamiento característico que se observa en un lecho de sólido granular cuando es atravesado en sentido ascendente por una corriente de fluido se encuentra en la fig. 8.1. Se representa la pérdida de presión a través del lecho frente a la velocidad de circulación del fluido.

La zona AB muestra el comportamiento de un lecho fijo en el que la pérdida de presión es proporcional al cuadrado de la velocidad determinando una recta en la representación doble logarítmica aquí utilizada.

Al aumentar la velocidad de paso del fluido llega un momento en el que la acción dinámica de éste permite una reordenación de las partículas que se orientarán de modo que opongan la menor resistencia posible al paso de aquel. Ello determina un aumento en la porosidad del lecho aunque aún las partículas que lo integran no se encuentran en estado de agitación. Se trata de un estado de transición inestable, punto B en la figura, que puede denominarse como de "prefluidización".

Alcanzado el punto C comienza a darse un movimiento de agitación en las partículas. Estas se individualizan adquiriendo el lecho muchas de

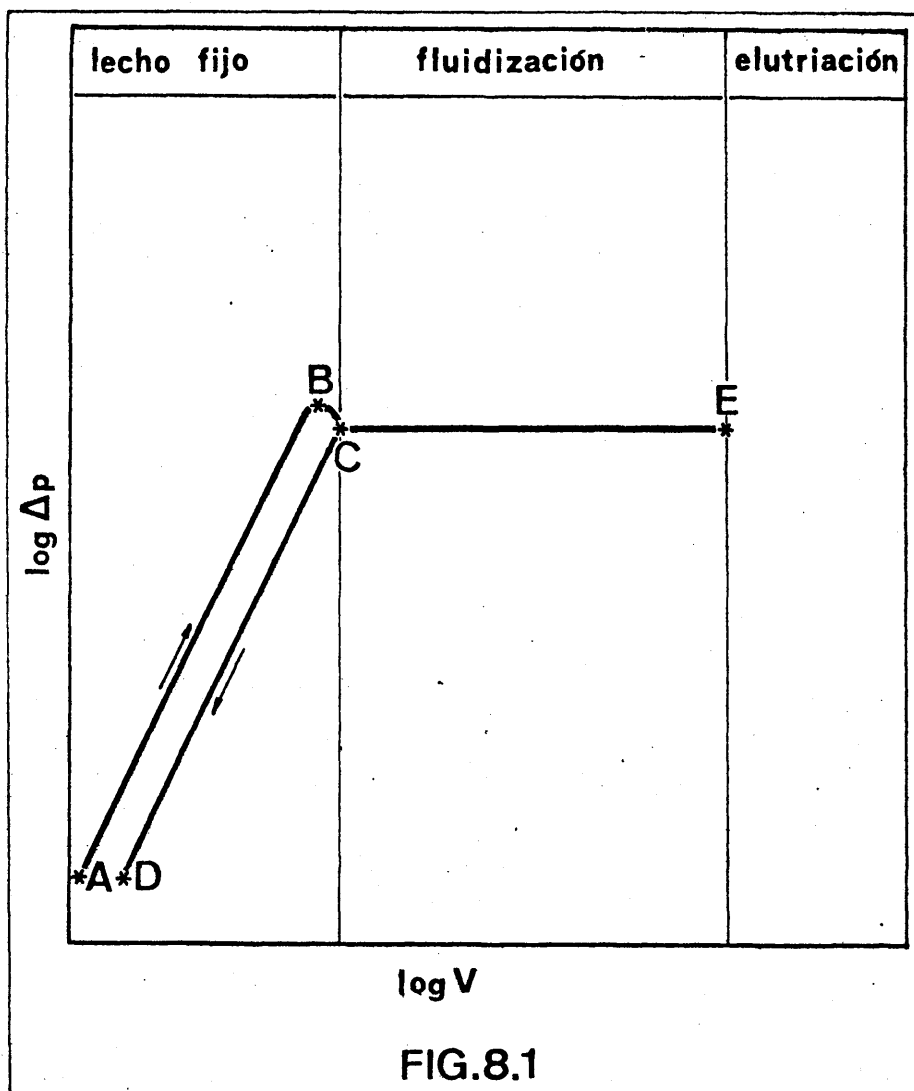
las propiedades que caracterizan a un líquido y un aspecto ebullente. Se trata entonces de un lecho fluidizado. El peso total del lecho se encuentra equilibrado por la fuerza que ejerce el fluido hacia arriba. La pérdida de presión se hace independiente de la velocidad, ya que, según lo anterior, sólo depende del peso de lecho. Esto determina la existencia del tramo recto horizontal, CE en la gráfica, en el que la pérdida de presión se mantiene constante mientras se da la fluidización.

Si se sigue aumentando la velocidad llega a alcanzarse el punto E en que la corriente fluida arrastra las partículas del lecho y éste se destruye produciéndose el fenómeno de *elutriación* (arrastre neumático o hidráulico de sólidos) que ya constituye una operación unitaria distinta.

Cuando se desea diseñar algún aparato para trabajar con lecho fluidizado es necesario determinar previamente el valor de la *velocidad mínima de fluidización* V_{mf} correspondiente al punto C de la gráfica. Dejando ahora de lado los métodos analíticos de predicción, mencionaremos el empírico usado en el presente trabajo. Se trata de construir la gráfica de la figura haciendo pasar caudales crecientes a través del lecho a utilizar. Debe evitarse tomar caudales decrecientes debido a la histéresis que se observa en la gráfica y que se da en el lecho.

En las operaciones en que se hace uso de los lechos fluidizados se suele trabajar con caudales que son de 3 a 5 veces el mínimo de fluidización para asegurar que ésta es eficaz.

En esta operación pueden presentarse dos comportamientos. La *fluidización homogénea* ocurre cuando se cumplen ciertas condiciones: relación entre las densidades de sólido y líquido del orden de unas unidades (fluidización sólido-líquido), partículas pequeñas y de estrecho ámbito granulométrico, altura de lecho cercana al valor del diámetro del mismo etc. La fluidización gas-sólido suele ser *heterogénea* en que el sólido y el fluido no se encuentran uniformemente repartidos en el lecho. Los fenómenos heterogeneizantes que se presentan en la fluidización son: *perforación del lecho* por formación en éste de canales preferenciales, *burbujeo* por reunirse parte del fluido que atraviesa el lecho en burbujas y *fraccionamiento del lecho* por reunión de varias burbujas en un pistón del fluido que impulsa a otro de sólidos. Todos estos fenómenos producen erosión de las partículas entre sí y a la pared del recipiente, producen vibraciones y evitan un buen contacto sólido-fluido por lo que deben paliarse



cidas que posible sea a las que se han citado para la fluidización homogénea.

Dos son las características más importantes de los lechos fluidizados que originan útiles consecuencias de orden práctico: gran desarrollo superficial del sólido al quedar accesible gran parte del área de las partículas para la interacción fluido-sólido, y un grado elevado de turbulencia en la fase fluida eliminándose gran parte de la resistencia a dicha interacción.

Desde el punto de vista del trabajo presente, las principales consecuencias de las características citadas son la facilidad con que se transmite calor entre el lecho fluidizado y la pared del recipiente que lo contiene (valor elevado de los coeficientes de transmisión del calor) y la homogeneización de temperaturas altamente eficaz que tiene lugar en el citado lecho. Este último efecto se debe a que la constante remoción de las partículas del lecho y del fluido que las rodea, dispersa los focos locales de calentamiento o enfriamiento que puedan formarse.

Los efectos anteriores son excelentes para el fin aquí propuesto, ya que facilitan una calefacción rápida, eficaz y homogénea de la mezcla gaseosa reactante y evitan que, por formación de focos locales de calentamiento, la reacción deflagrante pueda acelerarse más allá del límite que impone la temperatura deseada, y por ello, que se produzca la ignición antes de que la mezcla aludida abandone el lecho precisamente a la temperatura impuesta por el experimentador. También son favorables a cubrir correctamente la necesidad de un buen control de la temperatura de la mezcla en el citado lecho así como de una medida fácil de esa.

La justificación y ampliación de lo reseñado en la presente y somera revisión puede encontrarse en las referencias (80) a (83).

8.2. TEORIA DE SEMENOV SOBRE LA IGNICION TERMICA.

En el presente apéndice se va a exponer la teoría de N.N. SEMENOV (84) sobre la ignición térmica. Es el resultado de una concepción teórica desarrollada con el auxilio de las hipótesis y simplificaciones necesarias ofrecidas, o supuestas y luego comprobadas, por la ingente labor experimental y teórica desarrollada, durante 20 años, por el autor y sus colabo

radores. Entre éstos merecen especial mención, por su trabajo en este campo, TODES, FRANK-KAMENETSKI, ZAGULIS, APIN y KHARITON.

La idea básica es que la ignición térmica, transición brusca entre la deflagración y la detonación, se explica porque, en condiciones adecuadas de presión y temperatura, la reacción alcanza una velocidad crítica a la que no es posible que el calor generado por esa sea igual al calor eliminado hacia las paredes del reactor produciéndose así un "desbordamiento" del balance térmico. Este desbordamiento se traduce en una retroalimentación calorífica de la propia reacción con lo que el efecto se va acentuando progresivamente.

Para el desarrollo cuantitativo de esta idea se hace uso de herramientas habituales en la Ingeniería Química: balances de calor, ecuaciones de transmisión del calor y ecuaciones cinéticas de las reacciones.

8.2.1.- Balances de calor.

Se considera una reacción química que tiene lugar en un recipiente y se refiere el balance al volumen total del mismo. Así las cosas, la cantidad de calor generado será:

$$q_G = r_N Q' V \quad (111)$$

siendo r_N la velocidad de reacción (moléculas de producto por segundo y unidad de volumen), V el volumen del reactor (litros), y Q' el calor de reacción referido a la de una molécula ($Q' = Q/N$, siendo Q el calor molar de reacción y $N = 6.10^{23}$ moléculas/mol-g). Con todo lo anterior, q_G vendrá expresado en cal-g/seg. Al principio de la reacción y en cualesquiera otras situaciones en las que pueda desprejarse igualmente el consumo de reactantes, la velocidad de reacción, en función de la temperatura de la masa gaseosa T_m y de la concentración c (moléculas de reactantes por unidad de volumen, viene dada por la ecuación:

$$r_N = Z c^n e^{-(E/RT_m)} \quad (112)$$

siendo n la molecularidad de la reacción ($n = 1$, $Z = Z_1$: reacción monomolecular; $n = 2$, $Z = Z_2$: reacción bimolecular; etc).

Con (112) en (111) y considerando la definición dada a Q' , resulta:

$$q_G = \frac{V Q Z c^n}{N} e^{-(E/RT)} \quad (113)$$

La cantidad de calor que se transmite desde la masa reaccionante hacia las paredes del recipiente, viene expresada por:

$$q_E = h' S' (T_m - T_p) \quad (114)$$

siendo h' el coeficiente individual de transmisión del calor, S' la superficie total del reactor y T_p la temperatura de sus paredes.

8.2.3.- Ignición térmica.

La fig. 8.2 representa q_G y q_E frente a la temperatura, para el caso en que se mantiene T_p constante y se hace variar la presión (y con ella a c tal como se ha definido) para la que se han supuesto tres valores diferentes.

Para el valor interior, curva 1, el calor generado es, para temperaturas bajas, superior al eliminado por lo que el gas se calentará. Esto prosigue hasta que se alcanza T_{m1} en que $q_G = q_E$. El gas no se calentará más, ya que para $T_m > T_{m1}$, el calor eliminado supera el generado y si el gas alcanzara una de estas temperaturas volvería a T_{m1} .

Si el gas se calienta por algún medio artificial (compresión adiabática, por ejemplo) por encima de T_{m2} , se invierte otra vez la situación y vuelve a ser superior el calor generado con lo que, al no haber ya impedimento alguno, puede tener lugar la ignición que será artificial, por lo que no presenta interés en una teoría de autoignición. Así, en el caso presente, la reacción no dará lugar a la autoignición alcanzando el gas T_{m1} algo más elevada que T_p .

Para un valor intermedio, la curva (2 en la fig. 8.2) del calor generado es tangente a la recta q_E en un punto que separa dos zonas. En la de la izquierda la reacción tiene lugar en estado estacionario y en el otro tiene lugar la autoignición (ignición espontánea) por lo que el valor correspondiente de la presión será la *presión límite de autoignición* en un recipiente con paredes a T_p .

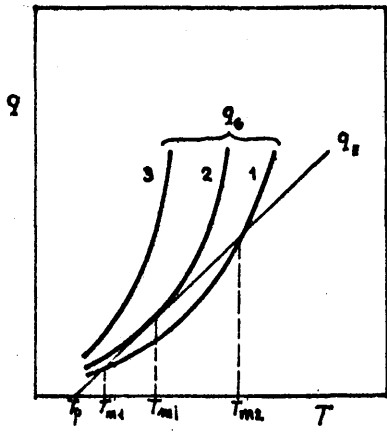


FIG. 8.2

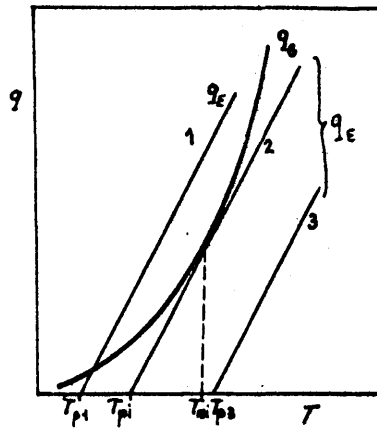


FIG. 8.3

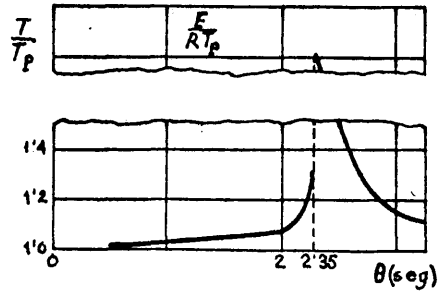


FIG. 8.4

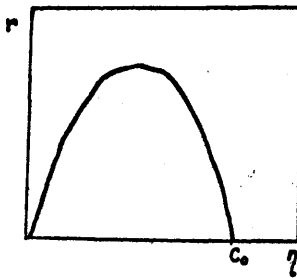


FIG. 8.5

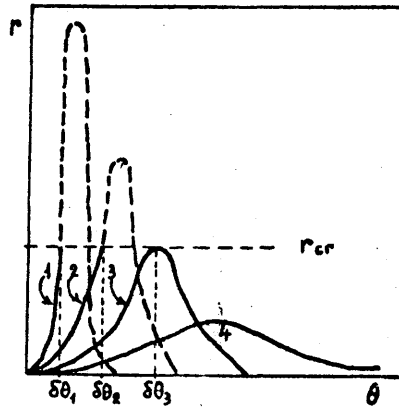


FIG. 8.6

lugar siempre la autoignición.

La fig. 8.3 representa el caso de que se mantenga constante la presión (y c por ello) variando T_p a la que se han supuesto tres valores también. Para $T_p < T_{pi}$ no tiene lugar la autoignición que sí se produce para $T_p > T_{pi}$. Por ello se considera T_{pi} como *temperatura de ignición* y se define la diferencia $\Delta T_i = T_{mi} - T_{pi}$ como *precalentamiento de ignición*.

8.2.3.- Condición de ignición térmica.

En el punto de tangencia se cumple:

$$q_G = q_E \quad (115)$$

y:

$$\frac{dq_G}{dT_m} = \frac{dq_E}{dT_m} \quad (116)$$

Con las ecuaciones (113) y (114) en (115) y (116):

$$\frac{V Q Z c^n}{N} e^{-(E/RT_{mi})} = h' S' (T_{mi} - T_p) \quad (117)$$

$$\frac{V Q Z c^n E}{N R T_{mi}^2} e^{-(E/RT_{mi})} = h' S' \quad (118)$$

de las que puede obtenerse T_{mi} en función de T_p :

$$\frac{R}{E} T_{mi}^2 - T_{mi} + T_p = 0 \quad (119)$$

por lo que:

$$T_{mi} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4(RT_p/E)}}{2R/E}$$

La solución con signo (+) se descarta físicamente porque proporciona $T_1 > 10.000^\circ K$. Desarrollando el numerador de la solución con signo (-) mediante la serie de MAC LAURIN:

$$T_1 = \frac{2(RT_p/E) + 2(RT_p/E)^2 + 4(RT_p/E)^3 \dots}{2R/E} \quad (120)$$

Si se tiene en cuenta que para la mayoría de los casos de interés $(RT_p/E) < 0,05$ se pueden despreciar los términos superiores al de segundo grado (normalmente $T_p < 1000^\circ K$ y $E > 20.000$ cal/mol) con un error menor del 1%. Así queda:

$$T_{mi} = T_p + \frac{R}{E} T_p^2 \quad (121)$$

y el precalentamiento valdrá:

$$\Delta T_i = T_{mi} - T_{pi} = \frac{R}{E} T_p^2 \quad (122)$$

Cuando no hay ignición el sobrecalentamiento debido a la ignición es inferior a ΔT_i .

El precalentamiento de ignición no suele sobrepasar unas decenas de grados en los casos que interesan, ya que $(RT_p/E) < 0,05$. Por ello puede usarse la aproximación:

$$\frac{1}{T_{mi}} = \frac{1}{T_p + \Delta T_i} = \frac{1}{T_{pi}} \left(1 - \frac{\Delta T_i}{T_{pi}} \right) \quad (123)$$

Sustituyendo T_{mi} en la ecuación (118):

$$\frac{Q V Z c^n E}{NRT_p^2} \left(1 - \frac{2\Delta T_i}{T_p} \right) \exp \left[-\frac{E}{RT_p} \left(1 - \frac{\Delta T_i}{T_p} \right) \right] \quad (124)$$

Considerando $(\Delta T_i/T_p) = (RT_p/E)$ en la exponencial y despreciando $2(\Delta T_i/T_p)$ frente a la unidad (ello introduce un error en c_N menor del 10%) se obtiene la *condición de autoignición*:

$$\boxed{\frac{Q V Z c^n E}{NRT_p^2 h'S} e^{-(E/RT_p)} = 1} \quad (125)$$

8.2.4.- Introducción de la presión.

La concentración c (tal como se ha definido aquí: número de moléculas por unidad de volumen) se halla relacionada con la presión (mm Hg) según:

$$P = c T_m \cdot 10^{19} \quad (126)$$

que en (125) (considera $T_m \approx T_p$):

$$\frac{Q V Z E e 10^{19} p^n}{NR h'S T_p^{2+n}} e^{-(E/RT_p)} = 1 \quad (127)$$

Englobando constantes (y volviendo a considerar $T_m \approx T_p$):

$$\log \frac{P}{T_m^{1+2/n}} = \frac{A}{T_p} + B \quad (128)$$

siendo:

$$A = \frac{0,217 E}{n} \quad y \quad B = \frac{1}{N} \log \frac{NR h'S}{Q V Z e E 10^{19}} \quad (129)$$

Cuando la reacción se efectúe entre dos componentes y sea de tipo bimolecular, son válidas todas las ecuaciones anteriores siempre que se tenga la precaución de multiplicar c por $X_A(1 - X_A)$ siendo X_A la fracción del componente A y $(1 - X_A)$ la del otro componente. También se debe tener en cuenta que la conductividad térmica pueda variar con la composición.

8.2.5.- Introducción del tiempo.

La condición de autoignición, ecuación (125), incluye unos parámetros relacionados con la velocidad de reacción (Z y E), otros con cantidades de calor (Q,h) y otros con el recipiente (S). Agrupándolos convenientemente se obtienen magnitudes macroscópicas de más fácil determinación experimental.

Dado que la ignición resulta del acoplamiento entre la reacción y la transmisión del calor, se han aplicado unos parámetros que caracterizan la evolución de estos dos fenómenos a lo largo del tiempo.

Como parámetro característico de la eliminación del calor se utiliza el *tiempo de relajación térmica*, θ_e , que es el que transcurre mientras que el exceso de temperatura, de un gas que se ha calentado pero que no reacciona, ($T = T_m - T_p$) disminuye e veces. Este tiempo no depende de T ni de T_p por no depender de ellas h'. Así, en general, será:

$$\theta = \theta_e \quad \text{cuando} \quad \frac{T_m - T_p}{T'_m - T_p} = \frac{1}{e} \quad (130)$$

Partiendo de que:

$$\frac{V c C}{N} \frac{dT}{d\theta} = - h'S(T_m - T_p) \quad (131)$$

siendo C el calor específico molar y θ el tiempo, se tendrá (integrando entre T_{m0} y T_m) que:

$$\ln \frac{T_m - T_p}{T_{m0} - T_p} = - \frac{h'S N \theta}{C c V} \quad (132)$$

siendo T_{m0} la temperatura inicial del gas. Se deduce ahora que:

$$T_m - T_p = (T_{m0} - T_p) e^{-(h'S N \theta)/(C c V)} \quad (133)$$

y particularizando para $\theta = \theta_e$ según la ecuación (130) en que ahora será $T'_m = T_{m0}$, se obtiene:

$$\theta_e = \frac{C c V}{h'S N} \quad (134)$$

Para caracterizar la reacción química se utiliza aquí un parámetro, inverso de la velocidad, que es el *tiempo de reacción* θ_r . Se define como el que sería necesario para consumir los reactantes si la reacción procediese a una velocidad constante e igual a la que corresponde a la concentración inicial de los reactantes. Será

$$\theta_r = \frac{c}{Z c^n e^{-(E/RT_m)}} \quad (135)$$

La determinación experimental de θ_r se efectúa observando la velocidad inicial a una temperatura cercana a la de ignición; se extrapola hasta ésta última y se divide c por el valor de la velocidad obtenido en la extrapolación.

Substituyendo con las ecuaciones (135) y (134) en la (125) se obtiene:

$$\frac{\theta_e}{\theta_r} \frac{Q E e}{C R T_p^2} = 1 \quad (136)$$

con lo que la condición de autoignición térmica puede quedar como:

$$\frac{\theta_r}{\theta_e} = \frac{Q E e}{C R T_p^2} \quad (137)$$

indicando el acoplamiento crítico de las velocidades de reacción y de enfriamiento.

Si:

$$\frac{\theta_r}{\theta_e} > \frac{Q E e}{C R T_p^2} \quad (138)$$

la reacción es lenta y el enfriamiento rápido, la reacción se efectuará de forma deflagrante sin que sea posible la ignición térmica. Como corolario de esta posibilidad queda el hecho de que cuando, a pesar de cumplirse la ecuación (138) hay ignición, puede tenerse la seguridad de que se trata de ignición por reacciones en cadena y no térmica.

Por el contrario, si:

$$\frac{\theta_r}{\theta_e} < \frac{Q E e}{C R T_p^2} \quad (139)$$

se producirá siempre la ignición térmica.

8.2.6.- Cuando el calor se elimina solamente por conducción: parámetro de forma ϕ .

Al utilizar la ecuación (114) se ha estado suponiendo que la eliminación del calor se debía a transmisión por convección. Uno de los problemas más serios que se plantean es precisamente el de determinar h' .

Existen muchas situaciones experimentales en las que la eliminación del calor se efectúa casi totalmente por conducción. Así ocurrirá cuando la presión esté por debajo de la atmosférica, el recipiente sea de pequeño tamaño y ΔT_1 sea bajo. El estudio de este caso particular se debe a FRANK-KAMENETSKII.

En tales condiciones h' dependerá de la conductividad térmica del gas y del tamaño y forma del reactor. Con este cambio en la entidad de h' permanece válido todo lo deducido hasta el momento.

En condiciones de reacción deflagrante la distribución de temperaturas en el reactor vendrá dada por la solución de la ecuación de transmisión

del calor por conducción teniendo distribuidas las fuentes de calor. Se utiliza la temperatura adimensional:

$$t = \frac{E}{R T_p^2} (T_m - T_p) \quad (140)$$

que está referida a $RT_p^2/E = \Delta T_i$ como base de comparación. Así, la ecuación de transmisión citada tiene la forma:

$$\underline{\Delta} t = \phi e^t \quad (141)$$

siendo $\underline{\Delta}$ el operador de LAPLACE y ϕ un parámetro adimensional que quedará definido como:

$$\phi = \frac{Q}{\kappa N} \frac{E}{R T_p^2} \rho^2 Z c^n e^{-(E/RT_p)} \quad (142)$$

dónde κ es la conductividad térmica y ρ el radio del reactor o la mitad de la distancia entre sus paredes si el mismo fuese de caras paralelas. Como condición límite se tiene que t valdrá cero sobre la pared.

La ecuación, que se ha planteado para la deflagración, solamente tiene soluciones que satisfagan la condición límite cuando ϕ no excede de un valor crítico que depende de la forma del reactor. Este valor crítico,

$$\phi = \phi_{cr} \quad (143)$$

es lo que se denominará como *parámetro de forma*. Se ha determinado para algunas formas sencillas. Así

$$\text{reactor de caras planas y paralelas: } \phi = 0,88 \quad (144)$$

$$\text{reactor cilíndrico: } \phi = 2,00 \quad (145)$$

$$\text{reactor esférico: } \phi = 3,32 \quad (146)$$

Cuando

$$\phi > \phi \quad (147)$$

no hay soluciones para la deflagración y se efectúa la ignición. Así, la condición de autoignición térmica queda establecida como:

$$\frac{Q E Z c^n \rho^2}{N R T_p^2} e^{-(E/RT_p)} = \phi \quad (148)$$

que ha sido verificada experimentalmente para los formas citadas.

8.2.7.- Variación de la temperatura del gas con el tiempo.

Para abordar el estudio de como varía la temperatura del gas con el tiempo, se hace uso de una hipótesis simplificada: *la velocidad de reacción no varía con el tiempo.* Aunque es evidente la falsedad de tal hipótesis, más adelante se verá que su utilización no introduce error en los cálculos. Así la ecuación de partida será el balance de calor:

$$\frac{C V c}{N} \frac{dT_m}{d\theta} = \frac{Q Z V c^n}{N} e^{-(E/RT_m)} - h'S(T_m - T_p) \quad (149)$$

Para presiones que sean inferiores a la presión límite, esta ecuación conduce a que se establezca una temperatura estacionaria:

$$T'_m = T_p + \Delta T \quad (150)$$

Si las presiones son francamente superiores al límite, se puede *despreciar de la ecuación (149) el sumando correspondiente a la eliminación de calor.* Así puede integrarse la ecuación simplificada:

$$\frac{dT_m}{d} = \frac{Q Z V c^{n-1}}{C} e^{-(E/RT_m)} \quad (151)$$

La fig. 8.4 muestra la solución integrada particular para el caso de una reacción monomolecular y se le han supuesto los valores:

$$Z = 10^{14} \quad ; \quad (E/RT_m) = 40 \quad ; \quad (Q/CT_p) = 25 \quad (152)$$

Como se ve en la figura, la temperatura crece lentamente durante un lapso de tiempo relativamente elevado (2-3 seg) hasta que alcanza un valor:

$$T_p + \frac{RT_p^2}{E} \quad (153)$$

A partir de este momento, el incremento posterior de temperatura es prácticamente instantáneo. Así se alcanza la temperatura de la detonación (varios millares de grados) y luego, por consunción de la carga inicial, la temperatura baja rápidamente.

Se define aquí el *periodo de inducción* θ_i como el tiempo que transcurre en la calefacción previa a la ignición. Coincide prácticamente con el *lapso de ignición* $\delta\theta$ que es el tiempo transcurrido entre el principio de la reacción y el momento de la detonación. Precisamente el lapso de ignición es el que puede medirse experimentalmente con facilidad.

La expresión aproximada para θ_i , según TODÉS, es:

$$\theta_i = \frac{C R c T_p^2}{Q Z E c^n} \frac{1}{e^{-(E/RT_p)}} = \theta_r \frac{C R T_p^2}{EQ} \quad (154)$$

Basándose en que, en los casos interesantes, tanto (RT_p/E) como (CT_p/Q) son de pequeño valor ($< 0,05$ y $< 0,1$ respectivamente), se deduce que:

$$\theta_i = (0,01 \text{ a } 0,001)\theta_r \quad (155)$$

Comparando ahora las ecuaciones (154) y (137) se obtiene que:

$$\theta_i = e \theta_e \quad (156)$$

cuyo significado es que el periodo de inducción y el tiempo de relajación térmica son del mismo orden de valor.

La ecuación (155) proporciona una conclusión importante: ya que el periodo de inducción es solamente del 0,1 al 1% del tiempo de reacción, *en el instante de la ignición no habrá reaccionado más de un 1% de los reactivos*. Precisamente aquí se encuentra la justificación de la hipótesis planteada al principio del presente párrafo. También queda de manifiesto la corrección de las deducciones efectuadas anteriormente acerca de las condiciones de ignición, donde se suponía que la concentración es la misma al principio de la reacción y en el punto de contacto entre las curvas de los calores generado y eliminado. Ello elimina la complicación que supondría considerar el consumo de los reactivos.

Se refiere a aquellas reacciones en que la velocidad también depende de la concentración de los productos. Este es el caso de las reacciones implicadas en la oxidación de hidrocarburos, S_2C , SH_2 , etc.

El estudio de estas reacciones, que ha ido efectuado por esta misma escuela (⁸⁵), ha llegado a establecer que su velocidad de reacción viene dada por:

$$r = r_0 + \psi \eta \quad (157)$$

siendo r_0 la velocidad de generación de productos intermedios o finales que autocatalizan la reacción (moles/l seg), η la cantidad que ha reaccionado y ψ un coeficiente.

En general puede despreciarse r_0 porque su valor es muy reducido, pero si se desee expresar η o r en función del tiempo, hará falta conocerlo, ya que, integrándola, la ecuación pasa a ser:

$$\eta = \frac{r_0}{\psi} (e^{\psi \theta} - 1) \quad (158)$$

o bien,

$$r = r_0 e^{\psi \theta} \quad (159)$$

El coeficiente ψ decrece, durante la evolución del proceso y debido al agotamiento de los reactantes, según la ecuación:

$$\psi = \psi_0 (c - \eta) \quad (160)$$

En las figs. 8.5 y 8.6 se ha representado la velocidad de reacción en función de η y del tiempo respectivamente. En la segunda, las curvas 1, 2, 3 y 4 corresponden a valores decrecientes de la presión.

Para que tenga lugar la ignición térmica se requiere que la velocidad de reacción alcance un valor crítico r_{cr} . Así ocurrirá para P_1 cuando transcurra un lapso $\delta\theta_1$, para P_2 después de $\delta\theta_2$, para P_3 después de $\delta\theta_3$ y para P_4 no habrá ignición.

En el caso de reacciones autocatalíticas el periodo de inducción se

consume en que la reacción alcance isotérmicamente la velocidad crítica y no por vía de calentamiento.

Usualmente ψ resulta ser proporcional a la primera o segunda potencia de la presión (o de c) y crece según $e^{-(E/RT_m)}$. Como se considera la primera parte del proceso (hasta un 10% a 20% de conversión) se puede suponer ψ constante a este respecto.

Otra cuestión a tener en cuenta es la de que el tiempo de aceleración autocatalítica es mucho más dilatado (minutos e incluso horas) que el de relajación térmica (0,01 a 0,5 seg) por lo que este último puede despreciarse.

En este caso de reacciones autocatalíticas se utilizará como expresión de la velocidad

$$r = r_o + Z'c^n e^{-(E/RT_m)} \quad (161)$$

por lo que:

$$\psi = Z'c^n e^{-(E/RT_m)} \quad (162)$$

Con estas consideraciones, la teoría de autoignición térmica puede extenderse a las reacciones autocatalíticas. Así, por ejemplo, en el caso de un reactor cilíndrico con transmisión del calor por conducción se tendrá:

$$\phi = \frac{Q E \rho^2 (r_o + \psi \eta)}{\kappa N R T_p^2} = 2 \quad (163)$$

como condición crítica comparable en las ecuaciones (148) y (145). Partiendo de la ecuación (163), conocidos r_o y ψ (según la ecuación (162)), se puede calcular η_{cr} necesaria para la ignición.

8.2.9.- El lapso de ignición en función de la presión y la temperatura iniciales.

En general interesa, más que conocer η_{cr} , estimar el lapso de ignición $\delta\theta$ que es más fácil determinar experimentalmente. Particularizando la ecuación (158) para la inducción, cuyo tiempo es prácticamente igual a $\delta\theta$, se obtiene:

$$0,434 \delta\theta + \log \frac{r_o}{T_p^2} = \log \frac{2 \kappa N R}{Q E \rho^2} = \text{constante} \quad (164)$$

no considerando la pequeña variación que pueda sufrir κ por efecto de la presión o de la temperatura.

Utilizando simplificaciones que se derivan de considerar los órdenes de magnitud de los parámetros y de sus posibles variaciones, SEMENOV deduce que:

$$\psi(\delta\theta) = \text{constante} \quad (165)$$

para variaciones de la presión y de la temperatura dentro de un ámbito bastante amplio.

Introduciendo la ecuación (162) en la (165) se obtiene:

$$\left[Z' c^n e^{-(E/RT_m)} \right] \delta\theta = \text{constante} \quad (166)$$

De la anterior ecuación se obtiene que, a presión constante, el lapso de ignición variará con la temperatura según:

$$\log \delta\theta = A \frac{1}{T_m} + B \quad (105)$$

siendo:

$$A = \frac{0,434 E}{R} = 0,22 E \quad (167)$$

Por otro lado, a temperatura constante, el lapso variará con la presión de acuerdo con:

$$\log \delta\theta = F - n \log P \quad (106)$$

que se ha comprobado experimentalmente para varios sistemas explosivos.

8.3. LIMITES DE IGNICION Y TEMPERATURAS DE IGNICION RAPIDA: DATOS

En las referencias (86) a (88), de fácil acceso, se encuentran recopilaciones de datos relativos a estas variables.

A continuación se incluyen dos recopilaciones de datos menos accesibles y de gran interés. En las tablas 8.1 y 8.2 se incluyen datos relativos a mezclas de sustancias orgánicas con oxígeno y aire (89). La tabla 8.3 (90) es interesante por su profusión aunque, procediendo los datos de experimentos efectuados con el método de la gota, se ha de tener en cuenta lo que se dice acerca del mismo en el párrafo 2.12.2.

El autor de esta Memoria agradece la autorización para la reproducción de las tablas 8-1 y 8-2, que le ha sido concedida, en nombre de los autores y de la Sociedad de Ediciones TECHNIP, por el INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, y la de la tabla 8-3, por la AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.

TABLA 8.1

LIMITES D'INFLAMMABILITE ET TEMPERATURES D'ACTO-INFLAMMATION DANS L'OXYGENE
(mêmes remarques que pour les données du tableau 1)

COMPOSÉ	FORMULE	L ₁	L ₂	t _{infl.} (°C)
Hydrogène.....	H ₂	(4,0)	94	560
Deutérium.....	D ₂	5,0	95	—
Ammoniac.....	NH ₃	14,0	79	—
Oxyde de carbone.....	CO	(12,5)	94	590
Méthane.....	CH ₄	5,0	60	555
Éthane.....	C ₂ H ₆	(3)	(52,5)	—
Propane.....	C ₃ H ₈	2,3	(45)	470
n- et isobutane.....	C ₄ H ₁₀	1,3	(40)	285/320
Cyclopropane.....	C ₃ H ₆	2,5	60	455
Éthylène.....	C ₂ H ₄	2,9	80	485
Propylène.....	C ₃ H ₆	2,1	53	—
Acétylène.....	C ₂ H ₂	(2,8)	(93)	295
Acétaldéhyde.....	CH ₃ CHO	4,0	93	150
Éther méthylique.....	CH ₃ OCH ₃	3,9	(61)	250
Éther éthylique.....	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	2,1	82	180
Éther vinylique.....	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₃	1,8	85,5*	—
Chlorure de méthyle.....	CH ₃ Cl	8,0	66	—
Bromure de méthyle.....	CH ₃ Br	14,0	66,5 (*)	—
Chlorure de méthylène.....	CH ₂ Cl ₂	15,5	66*	605
Chlorure d'éthyle.....	C ₂ H ₅ Cl	4,0	67	470
Bromure d'éthyle.....	C ₂ H ₅ Br	5,7	44 (*)	—
Chlorure de vinyle.....	C ₂ H ₃ Cl	4,0	70	—
Dichloréthylène.....	C ₂ H ₂ Cl ₂	10,0	26 (*)	—
Trichloréthylène.....	C ₂ HCl ₃	10,3	64,5*	420

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ ET TEMPÉRATURES D'AUTO-INFLAMMATION DANS L'AIR

Les valeurs proviennent de différents auteurs ; les chiffres entre parenthèses sont ceux pour lesquels les écarts atteignent au moins 10 %.

— Les données relatives aux limites correspondent en principe à une propagation ascendante et à des mesures faites dans un tube ouvert à la partie inférieure et de diamètre au moins égal à 5 cm. Les astérisques se rapportent à des combustibles dont la volatilité trop faible exige le chauffage du mélange. (D'après COWARD (H. F.) et JONES (G. W.). — Limits of Inflammability of Gases and Vapours. Bull. n° 503, Bur. Mines, U. S. Government Printing Office, Washington, 1952).

— Les températures d'auto-inflammation sont reprises de l'ouvrage publié par MULLINS (B. P.). — (Spontaneous Ignition of liquid Fuels. Butterworths, Londres, 1955).

Les doubles astérisques se rapportent à de grands écarts entre les valeurs expérimentales ; on a alors retenu la moyenne des valeurs les plus faibles.

COMPOSÉ	FORMULE	L_1	L_2	t_{infl} (° C)
Hydrogène.....	H ₂	4,0	74,5	570
Deutérium.....	D ₂	5,0	75	—
Ammoniac.....	NH ₃	15,0	27	650
Hydrazine.....	N ₂ H ₄	4,7	100	270
Hydrogène sulfuré.....	H ₂ S	4,3	45,5	290
Acide cyanhydrique.....	HCN	(6)	41	540
Cyanogène.....	(CN) ₂	(6)	(32)	850
Sulfure de carbone.....	CS ₂	(1,25)	(50)	(130)
Oxysulfure de carbone.....	CO _S	12,0	29	—
Oxyde de carbone.....	CO	12,5	74	630

Hydrocarbures saturés

Méthane.....	CH ₄	5,0	15	580
Éthane.....	C ₂ H ₆	3,0	(12,5)	490
Propane.....	C ₃ H ₈	2,25	9,4	480
n- et isobutane.....	C ₄ H ₁₀	1,85/1,8	8,4	420/480
n- et néopentane.....	C ₅ H ₁₂	1,45/1,4	7,8/7,5	(290)**/450
Hexanes.....	C ₆ H ₁₄	(1,20)	(7,0)	n : (260)**
Heptanes.....	C ₇ H ₁₆	(1,10)	6,7	n : (235)**
Octanes.....	C ₈ H ₁₈	(1,0)	(6)	n : (220)**
n-décane.....	C ₁₀ H ₂₂	0,75*	5,4	iso : (670)**
Cyclopropane.....	C ₃ H ₆	2,4	10,4	(240)**
Cyclohexane.....	C ₆ H ₁₂	1,3	(8)	500
				265

Hydrocarbures non saturés

Éthylène.....	C ₂ H ₄	(3,1)	(32)	520
Propylène.....	C ₃ H ₆	(2,2)	10,5	460
Butène-1.....	C ₄ H ₈	1,6	9,35	385
Butène-2.....	C ₄ H ₈	1,8	9,7	435
Butadiène.....	C ₄ H ₆	2,0	11,5	420
Acétylène.....	C ₂ H ₂	2,5	(81)	320
Benzène.....	C ₆ H ₆	1,4	(7,1)	(620)**
Toluène.....	C ₆ H ₅ CH ₃	(1,4)	6,7*	(585)**
o-xylène.....	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	1,0	6,0*	520
Styrolène.....	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	1,1*	6,1*	490
Naphtalène.....	C ₁₀ H ₈	0,9*	5,9*	575

Chlorures et bromures

Chlorure de méthyle.....	CH ₃ Cl	(8,2)	(18)	630
Bromure de méthyle.....	CH ₃ Br	13,5	14,5	535
Chlorure de méthylène.....	CH ₂ Cl ₂	Ininflammable		630
Chlorure d'éthyle.....	C ₂ H ₅ Cl	4,0	15	505
Bromure d'éthyle.....	C ₂ H ₅ Br	6,7	11,2	550
Dichloréthane.....	C ₂ H ₄ Cl ₂	6,2	15,9*	410
Chlorure de vinyle.....	C ₂ H ₃ Cl	4,0	21,7	—
Dichloréthylène.....	C ₂ H ₂ Cl ₂	(9)	12	450
Trichloréthylène.....	C ₂ HCl ₃	Ininflammable		460
Chlorure de propyle.....	C ₃ H ₇ Cl	2,6	11,1*	520
Chlorure de propylène.....	C ₃ H ₅ Cl	3,4	14,5*	555
Chlorure d'allyle.....	C ₃ H ₃ Cl	3,3	11,15*	(440)
Chlorure de butyle.....	C ₄ H ₉ Cl	1,85	10,1*	460
Chlorure d'isobutyle.....	C ₄ H ₉ Cl	2,05	8,75*	—
Chlorure d'amyle.....	C ₅ H ₁₁ Cl	1,6	8,6*	200
Monochlorobenzène.....	C ₆ H ₅ Cl	1,35	7,05*	675
o-dichlorobenzène.....	C ₆ H ₄ Cl ₂	2,2*	9,2*	650

TABLA 8.2 (cont.)

COMPOSÉ	FORMULE	L_f	L_s	$t_{infl.}$ (°C)
Alcools				
Méthanol.....	CH ₃ OH	(6,7)	36*	(510)
Éthanol.....	C ₂ H ₅ OH	(3,3)	19*	(490)
n-propanol.....	C ₃ H ₇ OH	2,1	13,5*	(480)
Isopropanol.....	C ₃ H ₇ OH	2,0	(12)*	(540)
n-butanol.....	C ₄ H ₉ OH	1,45	11,2*	(430)
Furfurol.....	C ₄ H ₃ OCH ₂ OH	1,8*	16,3*	(440)
Alcool allylique.....	C ₃ H ₅ OH	2,5	18*	390
Propylène glycol.....	C ₂ H ₄ (OH) ₂	2,6*	12,5*	420
Triéthylène glycol.....	(C ₂ H ₄ O) ₂	0,9*	9,2*	370
Éthers et oxydes				
Éther méthylique.....	CH ₃ OCH ₃	3,4	(27)	350
Méthyléthyléther.....	CH ₃ OC ₂ H ₅	2,0	10	190
Éther éthylique.....	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	1,8	(36,5)	(190)**
Éther vinylique.....	(C ₂ H ₃) ₂ O	1,7	27	360
Oxyde d'éthylène.....	(CH ₂) ₂ O	3,0	80	430
Oxyde de propylène.....	C ₃ H ₆ O	2,0	22	—
Dioxane.....	O = (C ₂ H ₄) ₂ = O	2,0	22,5*	(220)
Aldéhydes et cétones				
Acétaldéhyde.....	CH ₃ CHO	4,0	56	(230)
Aldéhyde crotonique.....	C ₃ H ₅ CHO	2,1	15,5	230
Acétone.....	CH ₃ COCH ₃	(2,6)	12,8	(560)*
Méthyl-éthylcétone.....	CH ₃ COC ₂ H ₅	1,8	10*	510
Méthyl-propylcétone.....	CH ₃ COC ₃ H ₇	1,5	8,2*	505
Méthyl-butylcétone.....	CH ₃ COC ₄ H ₉	1,35	7,6	530
Acides et esters				
Acide acétique.....	CH ₃ CO ₂ H	5,4*	—	575
Anhydride acétique.....	(CH ₃ CO) ₂ O	2,7*	10*	395
Formiate de méthyle.....	HCOOCH ₃	(5,1)	(22)*	(235)**
Formiate d'éthyle.....	HCOOC ₂ H ₅	2,7	(14)*	575
Formiate de butyle.....	HCOOC ₄ H ₉	1,7	8*	320
Acétate de méthyle.....	CH ₃ COOC ₂ H ₅	3,1	15,6*	(505)**
Acétate d'éthyle.....	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	2,3	11,4*	(490)**
Acétate de propyle.....	CH ₃ CO ₂ C ₃ H ₇	(1,8)	8*	(470)**
Acétate de butyle.....	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	1,4	7,55*	425
Acétate d'amyle.....	CH ₃ CO ₂ C ₅ H ₁₁	1,1*	7,45*	380
Amines				
Méthylamine.....	CH ₃ NH ₂	4,95	20,75	430
Diméthylamine.....	(CH ₃) ₂ NH	2,8	14,4	400
Triméthylamine.....	(CH ₃) ₃ N	2,0	11,6	—
Éthylamine.....	C ₂ H ₅ NH ₂	3,55	13,95	à 70 % dans H ₂ O: 385
Diéthylamine.....	(C ₂ H ₅) ₂ NH	1,8	10,1	310
Triéthylamine.....	(C ₂ H ₅) ₃ N	1,25	7,9	—
n-propylamine.....	C ₃ H ₇ NH ₂	2,0	10,35	320
n-butylamine.....	C ₄ H ₉ NH ₂	1,7	9,75	310

8.4. DETALLES DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

8.4.1.- Diseño del reactor.

El diámetro del reactor se estimó en 4 cm teniendo en cuenta la posibilidad de introducir en su interior una camisa de cuarzo que tendría 2,5 cm de diámetro como máximo. Valores inferiores a este último quedan excluidos por la posibilidad de que se produzcan perturbaciones indeseables en la fluidización, así como en el propio fenómeno de la ignición.

Para obtener la altura del reactor se hicieron unos ensayos previos de fluidización utilizando un tubo de vidrio y el mismo relleno a emplear posteriormente. Se obtuvo una velocidad mínima de fluidización de aproximadamente 0,08 m/seg que sirvió de base para realizar el cálculo de la altura del reactor. Se estableció un tiempo de residencia de 1,5 segundos para la mezcla o su salida del lecho fluidizado, ya que se trata de medir lapsos que incluyan ampliamente los 0,5 segundos. Por otro lado, interesa poder trabajar a caudales que sean varias veces el mínimo de fluidización, por lo que se dispuso que fuese de 5 veces como máximo. También se reservaron 10 cm (2,5 veces el diámetro) para el lecho. Con todo ello se estimó:

$$h = (0,08 \cdot 1,5 \cdot 5) + 10 = 70 \text{ cm} \quad (168)$$

Como material se eligió acero refractario (Cr: 25%; Ni: 20%; Si: 1,4%; Mn: 1,0%; C: 1%) capaz de resistir ampliamente los 850°C sin sufrir deterioro.

Otros aspectos de interés son: el cierre mediante bridas, destinado a poder cambiar las rejillas y tener acceso al interior del reactor; la curvatura del tubo lateral inferior destinado a la entrada del combustible, con el fin de evitar la mezcla de éste con el comburente antes del lecho y por ello la combustión en esta zona; finalmente, la disposición centrada, respecto del eje del reactor, de la tubuladura situada en el extremo superior del mismo con el fin de servir como mirilla de observación visual.

8.4.2.- Calefacción.

Para estimar las necesidades de calefacción se tuvieron en cuenta: a) el calor necesario para calentar un caudal 5 veces el mínimo de fluidización desde 20°C hasta 800°C en la zona del lecho; b) pérdidas de calor, hacia el exterior y a través de una capa de 3 cm de asbesto, por conducción y convección. De esta forma se obtuvo que se necesitaban montar 500 w de calefacción en la zona del lecho y 1000 w en el resto del tubo, como mínimo.

Teniendo en cuenta el amperaje máximo (10 A y 5 A) resistible por el hilo de nicrom (kantal de 5Ω/m y de 10Ω/m) respectivamente, utilizado así como la tensión máxima de 250 V obtenible de los autotransformadores y los requerimientos de espacio se dispusieron resistencias (fig. 3.1) de los siguientes valores:

ELEMENTO	RESISTENCIA ohmios	INT. MAXIMA amperios	TENSION voltios	ACTUACION
R ₁	100	2,5	250	(precalefacción)
R ₂	38	6	228	(lecho y zona inmediata superior)
R ₃	13,5	6	81	(lecho; alimentación por el TCI)
R ₄	25	6	150	(zona inmediata superior al lecho)
R ₅	42	6	250	(zona superior del tubo)
R ₆	83	3	250	(zona superior del tubo)

8.4.3.- Detector y contador de impulsos.

Como detector acústico se eligió el tipo 1 Tka destinado al recuento, mediante impacto en el diafragma, de pequeñas piezas. El impacto en el diafragma origina un impulso acústico captado entonces por un micrófono especial. En nuestro caso concreto, el impulso acústico procede del traductor. aunque se ha mantenido el diafragma por haberse observado que así el micrófono capta más correctamente. Se ha interpretado esto pensando que el diafragma actúa como transformador de la frecuencia emitida por el traductor en la frecuencia de vibración propia del diafragma que es captada mejor por el micrófono.

El amplificador es del tipo 4 Tul y tiene como finalidad amplificar y recortar la señal procedente del detector proporcionando así al contador una señal intensa y claramente definida.

Finalmente el contador es el modelo TCeF5E. Es del tipo electroimán-uña-tambor con 5 dígitos y puesta a cero mediante un electroimán auxiliar.

Todos estos elementos proceden de la casa SODECO (Suiza).

8.4.4.- Control y registro de temperaturas.

Tanto el controlador-indicador (TCI) como el registrador-indicador (TRI) de temperaturas han sido construidos por la casa Fischer-Porter Ibérica según especificaciones tendentes a obtener un máximo de precisión y versatilidad en sus acciones respectivas.

TCI: modelo TTRM-4-12.

Escalas: 0-100 y 0-850°C.

Elemento sensible: resistencia Pt (100Ω a 0°C).

Sistema de regulación: por caída de estribo.

Sistema de medida: cuadro galvanométrico calibrado por puntos.

TRI: modelo N-PELEMCT-8.

Escalas: 0-160; 100-260; 200-370; 300-470; 400-580; 500-690;
600-800; 0-850°C.

Elementos sensibles: resistencias Pt (100Ω a 0°C).

• Número de registros: 8 (conmutadores consecutiva y periódicamente).

Gráfico: banda de papel de 180 mm anchura útil.

Desplazamiento del gráfico: 25 mm/hr.

Sistema de medida: dos puentes de Wheatstone con equilibrado automático, amplificador electrónico y motor bi
fásico.

8.5. GASES REACTANTES.

Para realizar la experimentación se utilizó aire sintético obtenido mezclando N₂ y O₂ puros, como comburente.

Como gases combustibles se eligieron el propano y el butano "puros" así como butano comercial. Los dos primeros para poder contrastar los re
sultados experimentales que se han obt4nido con los procedentes de la bi

bliografía. El butano comercial se eligió por su interés práctico, por tener a los dos anteriores como componentes mayoritarios y por la facilidad con que se consigue.

A continuación se incluyen algunos datos de interés relativos a los combustibles citados.

8.5.1.- Propano.

Proveedor: Sociedad Española de Oxígeno S.A.

Tipo: CH 25.

Pureza en propano: 99,5% (en volumen).

Concentración de mezcla estequiométrica con aire: 4,02% (vol.).

8.5.2.- Butano.

Proveedor: Sociedad Española de Oxígeno S.A.

Tipo: CH 25.

Pureza en butano: 99,5% (vol.).

Concentración de mezcla estequiométrica con aire: 3,12% (vol.).

8.5.3.- Butano comercial.

Proveedor: Butano S.A.

Análisis y peso molecular: el análisis aproximado fue proporcionado por los Laboratorios de la casa suministradora.

COMPONENTES	COMPOSICION (% molares)		PESO MOLECULAR	CONTRIBUCION
	Datos	Media considerada		
n-butano	40-50	45	58,12	26,15
iso-butano	40-45	42	58,12	24,41
propano	10-15	10,5	44,09	4,62
butenos	2-3	-	56,10	-
etano	trazas	-	-	-
propileno	trazas	-	-	-

PESO MOLECULAR APROX: 56,58.

Concentración de mezcla estequiométrica con aire: 3,22% (vol.) estimada según la composición media.

8.6. PROCEDIMIENTOS DE CALCULO.

8.6.1.- Experimentos para determinar la relación lapso-temperatura.

Con el fin de mostrar claramente el proceso de cálculo, se incluye en el presente apartado el estadillo completo de uno de estos experimentos. La gráfica lapso-concentración completa se obtiene con los resultados procedentes del conjunto de experimentos que integran una serie.

Se reseñan unos datos generales (parte 0) y, con ayuda de los gráficos y ábaco procedentes de los experimentos previos, se realiza el plan del experimento (parte 1) calculando los valores que se deben dar a unas variables. Las otras vienen dadas por el plan general de la experimentación y por las orientaciones procedentes de otros ensayos semejantes realizados anteriormente.

Durante el experimento se reseñan los valores, cercanos a los previstos pero no siempre iguales, que toman las variables y a partir de los cuales se realizarán los cálculos de resultados (parte 2 del estadillo).

Una vez obtenidos los resultados finales (parte 3) se los introduce como datos a procesar por el programa de ajuste, descrito más abajo, que efectúa una calculadora digital.

Se parte de la ecuación de Semenov (véase apartado 2.8) para realizar el ajuste, por el método de los mínimos cuadrados, a una recta (en representación semilogarítmica). También el programa realiza la interpolación a $\delta\theta = 0,5$ seg, con lo que se obtiene la temperatura de ignición rápida, y proporciona parámetros destinados a determinar la bondad con que la recta ajustada representa los puntos introducidos como datos. La recta viene caracterizada, en los resultados, por los valores de su pendiente y ordenada en el origen.

Una vez realizado lo anterior se procede a representar, en papel semilogarítmico la recta citada (figs. 5.3 a 5.12).

PROGRAMA PARA REALIZAR EL AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS: LENGUAJE PL/1.

Se ha preparado un programa para realizar el ajuste por mínimos cuadrados de los resultados a una recta:

$$\log \delta\theta = A \left(\frac{1}{T} \right) + \log B \quad (169)$$

0-DATOS GENERALES.

Fecha: 13.6.69 Presión atmosférica: 758'6 mmHg.

COMBUSTIBLE: butano puro M = 58'00...

COMBURENTE: aire puro M = 28'84...

Sección del reactor: 12'56 $\cdot 10^{-4}$ m² Pared interior: acero refractario.

Repleno: alúmina contaminada Altura lecho (fijo): 8 cm

1-PLAN DEL EXPERIMENTO.

1.1.- Temperatura prevista en el lecho: T_{OL} 700 °C 973 °K

1.2.- Temperatura aprox. prevista en diafragmas: T_0 20 °C 293 °K

1.3.- Caudal total previsto:

4 veces el mínimo de fluidización.

Velocidad mínima de fluidización: 6'3 $\cdot 10^{-2}$ m/seg.

Caudal mínimo de fluidización: 79 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg.

En el reactor: $q_{OR} =$ 3'16 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg.

En el diafragma: $q_0 = q_{OR} (T_0/T_{OL}) =$ 96'38 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg.

1.4.- Fracción molar (y volumétrica) de combustible prevista para la mezcla: $c_0 =$ 0'05 (moles combust./moles mezcla)

1.5.- Caudales previstos (en las condiciones de los diafragmas):

Combustible: $q_0 = q_0 c_0 =$ 4'75 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg.

Comburente: $q_0 = q_0 (1-c_0) =$ 90'16 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg.

1.6.- Datos previstos para los diafragmas:

$$\sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{1'609}$$

Medidor de caudal del combustible:

$$\sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{12'23} \quad q_{OG} \sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{60'5} \cdot 10^{-6} \text{ Diafragma no. } \underline{4} \cdot \Delta h_{OG} \underline{290} \text{ mmH}_2\text{O}$$

Medidor de caudal del comburente:

$$\sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{3'65} \quad q_{OA} \sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{779'8} \cdot 10^{-6} \text{ Diafragma no. } \underline{4} \cdot \Delta h_{OA} \underline{315} \text{ mmH}_2\text{O}$$

OBSERVACIONES: _____

$$V_1 = \underline{2}$$

$$V_2 = \underline{3'5}$$

$$V_3 = \underline{45}$$

Tiempo (min)	T _L	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	P ₁	P ₂
0	685	110	650	—	—	—	145
30	685	110	650	—	—	—	145
MEDIAS:	685	110	650	—	—	—	145
ESCALAS:	7	1	8	—	—	—	—

2.3.- Caudales:

2.3.1.- Combustible:

Tiempo (min.)	Δh_G mmH ₂ O	Δh_{Hg} mm Hg	P _{p.o.} mm Hg	T °K	$\sqrt{\frac{P}{T}}$	$\sqrt{\frac{P}{M}}$	$q_G \sqrt{\frac{P}{T}}$	q_G m ³ /seg
0	290	20	778'6	293	1'63	12'4	60'5 × 10 ⁻⁶	4'87 × 10 ⁻⁶
30	290	20	778'6	293	1'63	12'4	60'5 × 10 ⁻⁶	4'87 × 10 ⁻⁶
65	290	20	778'6	293	1'63	12'4	60'5 × 10 ⁻⁶	4'87 × 10 ⁻⁶

2.3.2.- Comburente:

Tiempo (min.)	Δh_A mmH ₂ O	Δh_{Hg} mmHg	P _{p.o.} mmHg	T °K	$\sqrt{\frac{P}{T}}$	$\sqrt{\frac{P}{M}}$	$q_A \sqrt{\frac{P}{T}}$	q_A m ³ /seg
0	315	20	778'6	293	1'63	8'75	779'8 × 10 ⁻⁶	89'12 × 10 ⁻⁶
30	315	20	778'6	293	1'63	8'75	779'8 × 10 ⁻⁶	89'12 × 10 ⁻⁶
65	315	20	778'6	293	1'63	8'75	779'8 × 10 ⁻⁶	89'12 × 10 ⁻⁶

2.3.3.- Valores medios:

$$q_G = 4'87 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{seg} \quad q_A = 89'12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{seg}$$

$$q_{\text{Reactor}} = (q_G + q_A) \left(\frac{T_L}{T} \right) = 312'04 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{seg}$$

3'95. veces el mínimo de fluidiz.

2.4.- Recuento de explosiones:

Tiempo (min.)	Lectura del contador: N	ΔN	$\Delta \theta$ (seg.)	$\Delta N / \Delta \theta$	$\delta \theta$ Lapso de ignición: seg.
5	424	424	300	1'41	0'707
10	966	542	"	1'80	0'553
15	1492	526	"	1'75	0'570
20	2027	535	"	1'78	0'560
25	2580	553	"	1'84	0'542
30	3109	529	"	1'76	0'567
35	3630	521	"	1'73	0'576
40	4117	487	"	1'62	0'616
45	4631	514	"	1'71	0'583
50	5154	523	"	1'74	0'573

55	5682	528	300	1'76	0'568
60	6215	533	"	1'77	0'562
65	6737	522	"	1'74	0'574
MEDIOS:					0'570

3.- RESULTADOS.

3.1.- Concentración de combustible:

$$c = q_G / (q_G + q_A) = \underline{0'051} \text{ moles combustible/moles mezcla}$$

3.2.- Temperatura en el lecho:

$$T_L = \underline{685} \text{ } ^\circ\text{C} \quad \underline{958} \text{ } ^\circ\text{K} \quad \underline{1/T_L = 1'043 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}}$$

3.3.- Lapso de ignición:

$$\delta\theta = \underline{0'570} \text{ segundos.}$$

OBSERVACIONES: _____

$$V_1 = \underline{2'2}$$

$$V_2 = \underline{3'7}$$

$$V_3 = \underline{100}$$

grama puede efectuar el ajuste consecutivo de NMAX rectas, para lo cual lleva las sentencias (4) y (6), como puede verse en la tabla 8.4.

La sent. (8) sirve para poner a cero los lugares de memoria destinados a almacenar las sumas. Las sentencias (13) a (16) efectúan el acondicionamiento de los datos de entrada ($T(^{\circ}K)$ y $\delta\theta(\text{seg})$), previo al ajuste. Las sentencias (17) a (23) efectúan las sumas:

$$AA = \Sigma xy \quad (170)$$

$$BB = \Sigma x \quad (171)$$

$$CC = \Sigma y \quad (172)$$

$$DD = \Sigma x^2 \quad (173)$$

$$EE = \Sigma y^2 \quad (174)$$

Las sentencias (24) a (34) efectúan los ajustes $y = f(x)$ y $x = f(y)$. BX es A en (169) y AX es log B.

La sent (38) efectúa la interpolación, en la recta ya ajustada, para $\delta\theta = 0,5$ seg, con lo que se obtiene la temperatura de ignición rápida.

Las sentencias (39) y (42) realizan el cálculo de una serie de parámetros indicativos de la bondad del ajuste. Es de interés, para el caso presente, el coeficiente de correlación lineal.

El esquema de la fig. 8.8 sirve de aclaración a lo explicado sobre el programa.

En la tabla 8.5 se encuentran los resultados obtenidos.

8.6.2.- Experimentos para determinar la relación lapso-concentración.

Al igual que en el apartado anterior, se ha considerado conveniente incluir el estadiillo completo de uno de estos experimentos. Una observación atenta de dicho estadiillo da idea del mecanismo de cálculo seguido en un experimento destinado a establecer la parte izquierda de la gráfica lapso-concentración en la que se halla incluido el límite inferior de ignición.

La gráfica lapso-concentración completa se obtiene del conjunto integrado por dos experimentos.

Siguiendo el mismo método que en otros experimentos, se toman unos datos generales y, con ayuda de los gráficos y ábaco procedentes de los experimentos previos, se realiza el plan del experimento calculando los va

TABLA 8.4.- Programa para efectuar el ajuste de los resultados a $\log \delta\theta = A(1/T) + \log B$.

```

AJUSTE..PROCEDURE OPTIONS(MAIN);
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
AJUSTE..PROCEDURE OPTIONS(MAIN);
DECLARE CIBRE CHARACTERS(B);
DECLARE T(50),D(50),X(50),Y(50);
NMAX=9;
PUT PAGE EDIT ('INOMBRE','AX','BX','S2X','CCL','TIG') (A,X(7),A,
X(14),A,X(14),A,X(13),A,X(14),A);
A1..DO N=1 TO NMAX;
GET EDIT (NOMBRE,JMAX,(D(J) DO J=1 TO JMAX),(T(J) DO J=1 TO JMAX))
(SKIP,A(8),F(4),100(F(6)));
AA=0; BB=0; CC=C; DD=0; EE=C;
A2.. DO K=1 TO JMAX;
X(K)=1/T(K);
Y(K)=LOG10(D(K));
END A2;
A3..DO K=1 TO JMAX; AA=AA+X(K)*Y(K); BB=BB+X(K); CC=CC+Y(K);
DD=DD+X(K)**2; EE=EE+Y(K)**2;
END A3;
PH=AA/JMAX; YC=EE/JMAX; X=BB/JMAX; Y=CC/JMAX; YC=(Y**2);
XC=DD/JMAX; XTC=(X**2); SXY=F(1)-(X*Y); S2X=XC-X*Y; S2Y=YC-
Y*Y; SX=SY/S2X; AY=(X-AY)/SXY; Y=(Y-AY)/SXY;
TIG=SY/(LOG10(D)-AX);
/*COEFICIENTE DE DETERMINACION */
S2EX=YC-X*Y**2; K2A=1-(S2EX/S2Y); S2EY=YC-Y**2;
S2Y=1-(S2EY/S2X); CCL=S2EY/(S2X*Y);
PUT SKIP (2) EDIT ('NOMBRE',AX,S2X,CCL,TIG) ( );B(Y(B);
E(11,4));
END A1;
END AJUSTE;

```

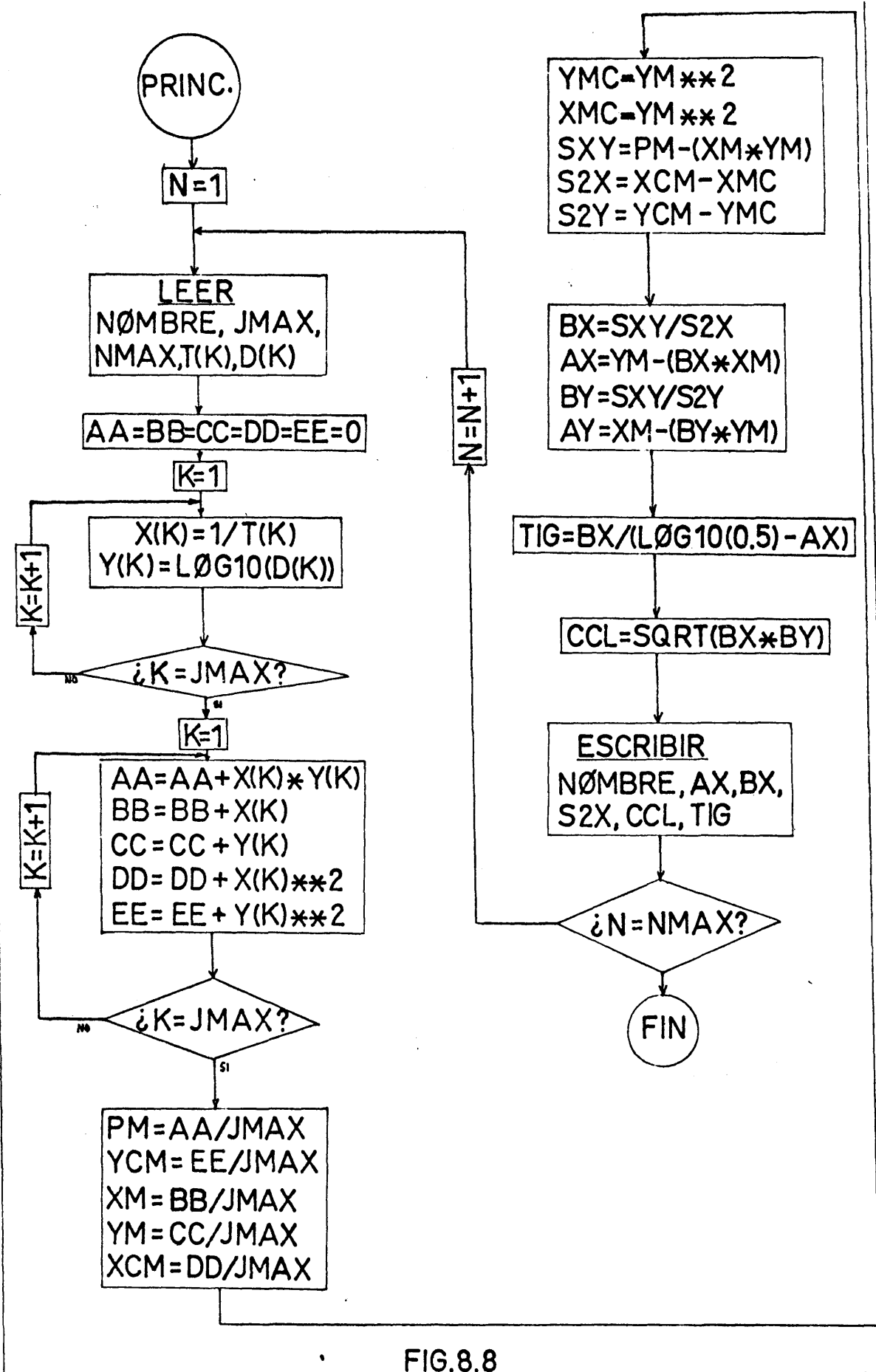


FIG. 8.8

TABLA 8.5.- Resultados de los ajustes.

NOMBRE	AX	PX	SZX	CCL	TIG
SE0.4	-1.3123E+00	1.0581E+03	5.6825E-09	9.5476E-01	1.0462E+03
SE1.1.1	-1.4670E+00	6.8776E+02	3.4761E-09	9.7418E-01	7.6139E+02
SE1.1.2	-3.9631E+00	2.6044E+03	2.7630E-09	9.9254E-01	7.1116E+02
SE1.1.3	-2.3921E+00	1.5641E+03	2.7130E-09	9.5034E-01	7.4801E+02
SE2.1.1	-3.0551E+00	2.2301E+03	2.4738E-09	9.6479E-01	8.1033E+02
SE2.1.2	-3.7625E+00	2.7626E+03	2.4638E-09	9.9909E-01	7.9911E+02
SE3.1.1	-4.9997E+00	4.4715E+03	5.1659E-10	9.4974E-01	9.5154E+02
SE3.1.2	-1.6902E+00	1.6038E+03	2.0864E-09	9.6952E-01	1.0092E+03
SE3.1.3	-1.5451E+00	1.2743E+03	3.8626E-10	9.9456E-01	1.0243E+03
SERIE	log B	A		COEFICIENTE DE CO- RRELACION LINEAL.	T _{ign} (°K)

plan general de la experimentación (parte 1 del estadillo).

Durante el experimento se toman lecturas de los valores, cercanos a los previstos pero no siempre iguales, que toman las variables y a partir de los cuales se realizarán los cálculos de resultados (parte 2 del estadillo).

Estos experimentos tienen de particular la realización de un rastreo alrededor del valor en que se extingue la ignición. Aquí no hay plan previo, pero los cálculos son semejantes a los de la parte planificada del experimento.

Una vez obtenidos los resultados finales (parte 3 del estadillo) se procede a la representación de los mismos en papel doble logarítmico (figs. 5.13 a 5.20). El adoptar, el papel citado, en estos experimentos se debió únicamente a la consideración cualitativamente práctica de que, como se observó, al quedar amortiguada la curvatura de la zona baja de la curva se observan mejor los tramos de gran inclinación que corresponden a los límites de ignición.

Trabajando, como se ha hecho, a 4 veces la velocidad mínima de fluidización, la velocidad real ha sido del orden de 20 a 30 m/seg, con lo que el tiempo máximo de residencia en el reactor, de unos 60 cm de longitud útil, puede ser del orden de unos 3 seg. De ello se deduce que pueda tomarse este tiempo como extremo correspondiente a un límite de ignición tanto más cuando en la zona central de la curva se ha operado en condiciones tales que el lapso fuese de aproximadamente 0,5 seg. En refuerzo de lo anterior, hay que aducir el hecho experimental de que en dichas zonas (las que corresponden a un lapso de 3 seg) la curva presenta gran verticalidad. Ello supone que grandes variaciones del lapso traen consigo otras muy leves de la concretación, por lo que poco error pueden introducir en la determinación gráfica de los límites de ignición.

0- DATOS GENERALES.

Fecha: 16.6.69 Presión atmosférica: 760'0 mm Hg

COMBUSTIBLE: butano puro M= 58'00

COMBURENTE: aire puro M= 28'34

Sección del reactor: 12'56 $\cdot 10^{-4}$ m² Pared interior: aislamiento refractario

Relleno: alúmina contaminada Altura lecho: 8 cm

1- PLAN DEL EXPERIMENTO

1.1.- Temperatura prevista en el lecho: T_{0L} 675 °C ... 948 °K

1.2.- Temperatura aprox. prevista en diafragmas: T_0 20 °C. 293 °K

1.3.- Caudal total previsto:

... 4 veces el mínimo de fluidización

Velocidad mínima de fluidización: 6'3 $\cdot 10^{-2}$ m/seg

Caudal mínimo de fluidización: 79 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg

En el reactor: $q_{OR} =$ 316 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg

En el diafragma $q_0 = q_{OR}(T_0/T) =$ 97'77 $\cdot 10^{-6}$ m³/seg

1.4.- Datos previstos para los diafragmas:

$$\sqrt{\frac{P}{T}} = \underline{1'61} \dots$$

c_0	<u>0'05</u>	<u>0'03</u>				
q_G	<u>4'888</u>	<u>2'933</u>				$\times 10^{-6}$
q_A	<u>92'881</u>	<u>94'837</u>				$\times 10^{-6}$
$q_G \sqrt{\frac{P M}{T}}$	<u>59'89</u>	<u>35'93</u>				$\times 10^{-6}$
$q_A \sqrt{\frac{P M}{T}}$	<u>805'28</u>	<u>822'24</u>				$\times 10^{-6}$
Δh_G	<u>280</u>	<u>110</u>				diafragma 1
Δh_A	<u>340</u>	<u>345</u>				diafragma 4

c = concentración (moles combustible / moles gas total)

q_G = caudal combustible (10^{-6} m³/seg)

q_A = caudal comburente (" " ")

2.1.- Medidas predeterminadas.

c_0	0'05	0'03				
Δh_G	280	110				
Δh_{Hg}	20	20				
$P_{p.o.}$	780	780				
T	293	293				
$q_G \sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	$59'89 \times 10^{-6}$	$35'93 \times 10^{-6}$				
q_G	$4'829 \times 10^{-6}$	$2'877 \times 10^{-6}$				

Δh_A	340	345				
Δh_{Hg}	20	20				
$P_{p.o.}$	780	780				
T	293	293				
$q_A \sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	$605'23 \times 10^{-6}$	$822'24 \times 10^{-6}$				
q_A	$92'032 \times 10^{-6}$	$93'970 \times 10^{-6}$				

$\Delta \theta$	330	600				
ΔN	478	0				
$\delta \theta$	0'69	∞				

OBSERVACIONES: _____

Δh_{Hg}	20	20	20	20
$P_{p.o.}$	780	780	780	780
T	293	293	293	293
$q_G \frac{P}{T}$	$41'0 \times 10^{-6}$	$46'0 \times 10^{-6}$	$54'2 \times 10^{-6}$	$61'0 \times 10^{-6}$
q_G	$3'306 \times 10^{-6}$	$3'709 \times 10^{-6}$	$4'370 \times 10^{-6}$	$4'949 \times 10^{-6}$
Δh_A	345	345	345	345
Δh_{Hg}	20	20	20	20
$P_{p.o.}$	780	780	780	780
T	293	293	293	293
$q_A \frac{P}{T}$	819×10^{-6}	819×10^{-6}	819×10^{-6}	819×10^{-6}
q_A	$93'60 \times 10^{-6}$	$93'60 \times 10^{-6}$	$93'60 \times 10^{-6}$	$93'60 \times 10^{-6}$
$\Delta \theta$	240	180	180	180
ΔN	7	44	137	240
$\delta \theta$	34'28	4'090	1'318	0'750
$c = \frac{q_G}{q + q}$	0'034	0'038	0'044	0'049

3: RESULTADOS.

c 0'0293 0'034 0'038 0'044 0'049 0'0499

$\delta \theta$ 00 34'28 4'09 1'318 0'750 0'690

T = 659 °C °K

LIMITE: (*inferior*): 4'0 %

8.7. CALIBRADOS.

El montaje de los medidores de caudal está esquematizado en la fig. 8.9. El orificio medidor, diafragma capilar en nuestro caso, se encuentra intercalado en la corriente de fluido cuyo caudal desea medirse. Un manómetro diferencial M.D, mide la pérdida de presión introducida por la estrangulación, un manómetro de tubo abierto M indica la presión después del orificio y un termómetro proporciona la temperatura del fluido también después del orificio.

La aplicación del teorema de BERNOUILLI a las secciones de conducto anterior y posterior al orificio, conduce a la ecuación:

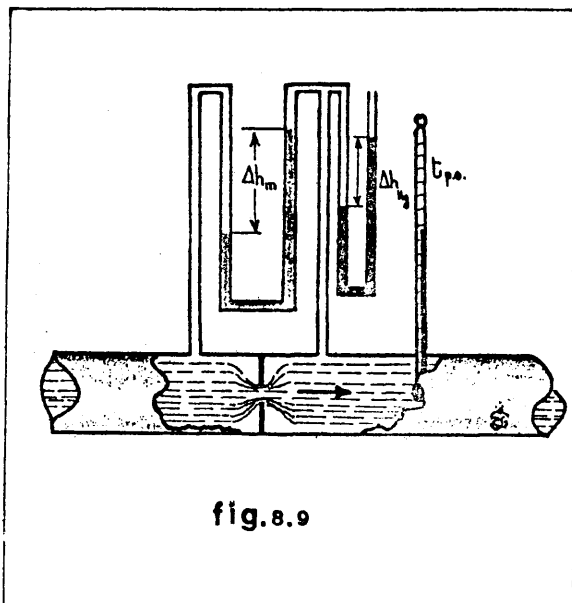


fig.8.9

$$q = S_2 Y c \sqrt{\frac{2 \alpha g \Delta h}{1 - \beta^4}} \quad (175)$$

siendo q: el caudal volumétrico (m^3/seg); S_2 : sección del orificio (m^2); Y: factor de expansión del fluido; c: el coeficiente de descarga (caudal/caudal teórico); α : relación entre las velocidades media y eficaz del fluido; g: aceleración de la gravedad; Δh : diferencia de alturas entre manómetros de tubo abierto; β : razón entre las secciones del orificio y de la conducción.

Se trata ahora de adecuar al máximo esta ecuación para el calibrado y uso de un diafragma y una conducción dados para la medida de caudales de gases, que son los que se utilizan en el presente trabajo.

Al tratarse de un orificio dado y trabajar siempre en condiciones turbulentas:

$$S_2 = \text{cte.} \longrightarrow \beta = \text{cte}$$

$$Y = \text{cte.}$$

$$Re > 30.000 \longrightarrow c = \text{cte} ; \alpha = 1$$

$$g = \text{cte.}$$

con lo que la ecuación (175) se simplifica a

$$q = k_1 \sqrt{\Delta h} \quad (176)$$

que relaciona el caudal volumétrico con la diferencia de alturas de columna entre dos manómetros de tubo abierto situados antes y después del orificio medidor. Aun se debe adecuar la ecuación al uso de un manómetro diferencial. La relación entre las diferencias de altura, en dos manómetros de tubo abierto (Δh) y en uno diferencial (Δh_m)

$$\Delta h = \Delta h_m \left(\frac{\rho_m}{\rho_f} - 1 \right) \quad (177)$$

siendo ρ_m la densidad del fluido manométrico y ρ_f la del fluido que circula.

Tratándose de un gas $\rho_m \approx 10^3 \rho_f$ por lo que puede desprejarse el término (-1) . Además se puede considerar que la densidad del líquido manométrico es prácticamente constante, ya que se encuentra a la temperatura ambiente cuyas posibles variaciones afectan a dicha densidad en un 1 por 1000. Por otro lado, considerando que el gas se comporta como ideal, se introduce su densidad en término de la ecuación de los gases perfectos y se tiene en cuenta que R es constante. Con todo ello la ecuación (176) queda:

$$q = k_2 \sqrt{\frac{\Delta h_m}{PM/T}} \quad (178)$$

siendo P la presión absoluta, T la temperatura absoluta (ambas después del orificio) y M el peso molecular del fluido que circula. De otra forma:

$$q \sqrt{PM/T} = k \sqrt{\Delta h_m} \quad (179)$$

Aplicando logaritmos en la ecuación anterior resulta:

$$\log q \sqrt{PM/T} = \log k + \frac{1}{2} \log \Delta h_m \quad (180)$$

que es una recta doble logarítmica de pendiente igual a 0,5. Así, la representación de $q \sqrt{PM/T}$ frente a Δh_m en un retículo doble logarítmico, constituye la gráfica de calibrado utilizable para un diafragma dado con cualquier gas (repercutirá en M) y en cualesquiera condiciones de presión

El calibrado se realiza tomando valores de: temperatura postorificio, presión atmosférica, presiones postorificio (la suma de las dos anteriores proporcionan P), Δh_m , volúmenes y tiempos. Con estos datos se realiza la representación citada que deberá tener pendiente igual a 1/2 o cercana a este valor.

En el presente trabajo, la medida de caudales gaseosos para el calibrado se ha realizado con un medidor de tubo y burbuja junto con un cronómetro de precisión. Los resultados se encuentran en las tablas 8.6 a 8.9 y en la fig. 8.10.

Para facilitar los cálculos de $\sqrt{PM/T}$ se han confeccionado el ábaco de la fig. 8.11 y la gráfica de la fig. 8.12.

La utilización del gráfico de calibrado es inverso a lo explicado en el calibrado. Se toma un valor de Δh_m y del gráfico, se obtendrá $q \sqrt{PM/T}$. Tomados también P y T, se despejará q con ayuda del ábaco y la gráfica que proporcionan $\sqrt{PM/T}$.

TABLA 8.6.- EXPERIMENTO N° 0.1.1: Calibrado de diafragma n° 1

P. Atmosférica: 760,08 mmHg Gas: aire M=28,84 Kg/Kmol $\sqrt{M}=5,37$
 Pendiente de la representación gráfica: 0,525

Δh_m mmH ₂ O	Δh_{Hg} mmHg	volumen m ³	tiempo seg	q m ³ /seg	P _{p.o.}	T °K	$\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	$q \sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$
30	0,0	10 ⁻³	500,5	1,998×10 ⁻⁶	760,8	297	8,599	17,18 × 10
50	0,3	10 ⁻³	374,6	2,670×10 ⁻⁶	761,1	297	8,599	22,96 × 10
100	0,3	10 ⁻³	247,3	4,044×10 ⁻⁶	761,1	297	8,599	34,77 × 10
200	0,5	10 ⁻³	172,8	5,787×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	49,77 × 10
300	0,5	10 ⁻³	139,0	7,194×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	61,87 × 10
396	0,5	10 ⁻³	120,2	8,319×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	71,54 × 10
494	0,5	10 ⁻³	106,4	9,398×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	80,82 × 10
601	0,5	10 ⁻³	97,1	10,299×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	88,57 × 10
660	0,5	10 ⁻³	92,8	10,776×10 ⁻⁶	761,3	297	8,600	92,67 × 10

TABLA 8.7.- EXPERIMENTO N° 0.1.2: Calibrado de diafragma n° 2

P. Atmosférica: 762,15 mmHg Gas: aire M=28,84 Kg/Kmol $\sqrt{M}=5,37$
 Pendiente de la representación gráfica: 0,540

Δh_m mmH ₂ O	Δh_{Hg} mmHg	volumen m ³	tiempo seg	q m ³ /seg	P _{p.o.}	T °K	$\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	$q \sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$
20	0,5	10 ⁻³	126,55	7,92 × 10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	67,85 × 10
30	0,5	10 ⁻³	99,85	10,015×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	86,00 × 10
50	0,5	10 ⁻³	77,30	12,937×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	111,09 × 10
100	0,5	10 ⁻³	52,10	19,194×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	164,82 × 10
150	0,5	10 ⁻³	42,30	23,641×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	203,01 × 10
200	0,5	10 ⁻³	34,95	28,612×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	245,69 × 10
250	0,5	10 ⁻³	32,05	31,201×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	267,92 × 10
300	0,5	10 ⁻³	28,95	34,542×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	296,61 × 10
350	0,5	10 ⁻³	26,90	37,173×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	319,22 × 10
400	0,5	10 ⁻³	24,70	40,486×10 ⁻⁶	762,65	298	8,587	347,65 × 10
500	,0	10 ⁻³	22,40	44,643×10 ⁻⁶	763,15	298	8,592	383,57 × 10
605	,0	10 ⁻³	20,10	49,751×10 ⁻⁶	763,15	298	8,592	427,46 × 10

TABLA 8.7.- EXPERIMENTO N° 0.1.3: Calibrado de diafragma n° 3

P. Atmosferica: 762,15 mmHg Gas: aire M=28,84 Kg/Kmol $\sqrt{M}=5,37$

Pendiente de la representación gráfica: 0,576

Δh_m mmH ₂ O	Δh_{Hg} mmHg	volumen m ³	tiempo seg	q m ³ /seg	P _{p.o.}	T °K	$\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	q $\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$
20	0,5	10 ⁻³	77,35	12,93 × 10 ⁻⁶	762,65	299	8,57	110,8 × 10 ⁻⁶
40	0,5	10 ⁻³	50,45	19,82 × 10 ⁻⁶	762,65	299	8,57	169,9 × 10 ⁻⁶
60	0,5	10 ⁻³	40,05	24,97 × 10 ⁻⁶	762,65	299	8,57	214,0 × 10 ⁻⁶
80	1,0	10 ⁻³	33,15	30,17 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	258,9 × 10 ⁻⁶
100	1,0	2×10 ⁻³	58,45	34,22 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	293,6 × 10 ⁻⁶
140	1,0	2×10 ⁻³	48,70	41,07 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	352,4 × 10 ⁻⁶
160	1,0	2×10 ⁻³	44,80	44,64 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	383,0 × 10 ⁻⁶
200	1,0	2×10 ⁻³	39,70	50,38 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	432,3 × 10 ⁻⁶
300	1,0	2×10 ⁻³	31,15	64,21 × 10 ⁻⁶	763,15	299	8,58	550,9 × 10 ⁻⁶
400	1,5	2×10 ⁻³	25,55	78,28 × 10 ⁻⁶	763,65	299	8,60	673,2 × 10 ⁻⁶
500	2,0	2×10 ⁻³	21,85	91,53 × 10 ⁻⁶	764,15	299	8,60	787,2 × 10 ⁻⁶
595	3,0	2×10 ⁻³	19,15	104,44 × 10 ⁻⁶	765,15	299	8,60	898,2 × 10 ⁻⁶

TABLA 8.8.- EXPERIMENTO N° 0.1.4.- Calibrado de diafragma n° 4

P. Atmosferica: 760,08 mmHg Gas: aire M=28,84 Kg/Kmol $\sqrt{M}=5,37$

Pendiente de la representación gráfica: 0,571

Δh_m mmH ₂ O	Δh_{Hg} mmHg	volumen m ³	tiempo seg	q m ³ /seg	P _{p.o.}	T °K	$\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$	q $\sqrt{\frac{P \cdot M}{T}}$
30	1,0	10 ⁻³	44,2	22,624 × 10 ⁻⁶	761,08	297	8,59	194,34 × 10 ⁻⁶
50	1,0	10 ⁻³	31,2	32,051 × 10 ⁻⁶	761,08	297	8,59	275,32 × 10 ⁻⁶
100	1,0	10 ⁻³	20,8	48,077 × 10 ⁻⁶	761,08	297	8,59	412,98 × 10 ⁻⁶
150	1,5	2×10 ⁻³	33,4	59,880 × 10 ⁻⁶	761,58	297	8,59	514,37 × 10 ⁻⁶
200	1,5	2×10 ⁻³	28,5	70,175 × 10 ⁻⁶	761,58	297	8,59	602,63 × 10 ⁻⁶
300	2,0	2×10 ⁻³	22,7	88,106 × 10 ⁻⁶	762,08	297	8,59	757,25 × 10 ⁻⁶
400	3,0	2×10 ⁻³	19,4	103,093 × 10 ⁻⁶	763,08	297	8,60	885,57 × 10 ⁻⁶
500	3,0	2×10 ⁻³	17,3	115,607 × 10 ⁻⁶	763,08	297	8,60	993,06 × 10 ⁻⁶
600	3,0	2×10 ⁻³	15,8	126,582 × 10 ⁻⁶	763,08	297	8,60	1087,34 × 10 ⁻⁶
659	4,0	2×10 ⁻³	15,0	133,333 × 10 ⁻⁶	764,08	297	8,60	1145,33 × 10 ⁻⁶

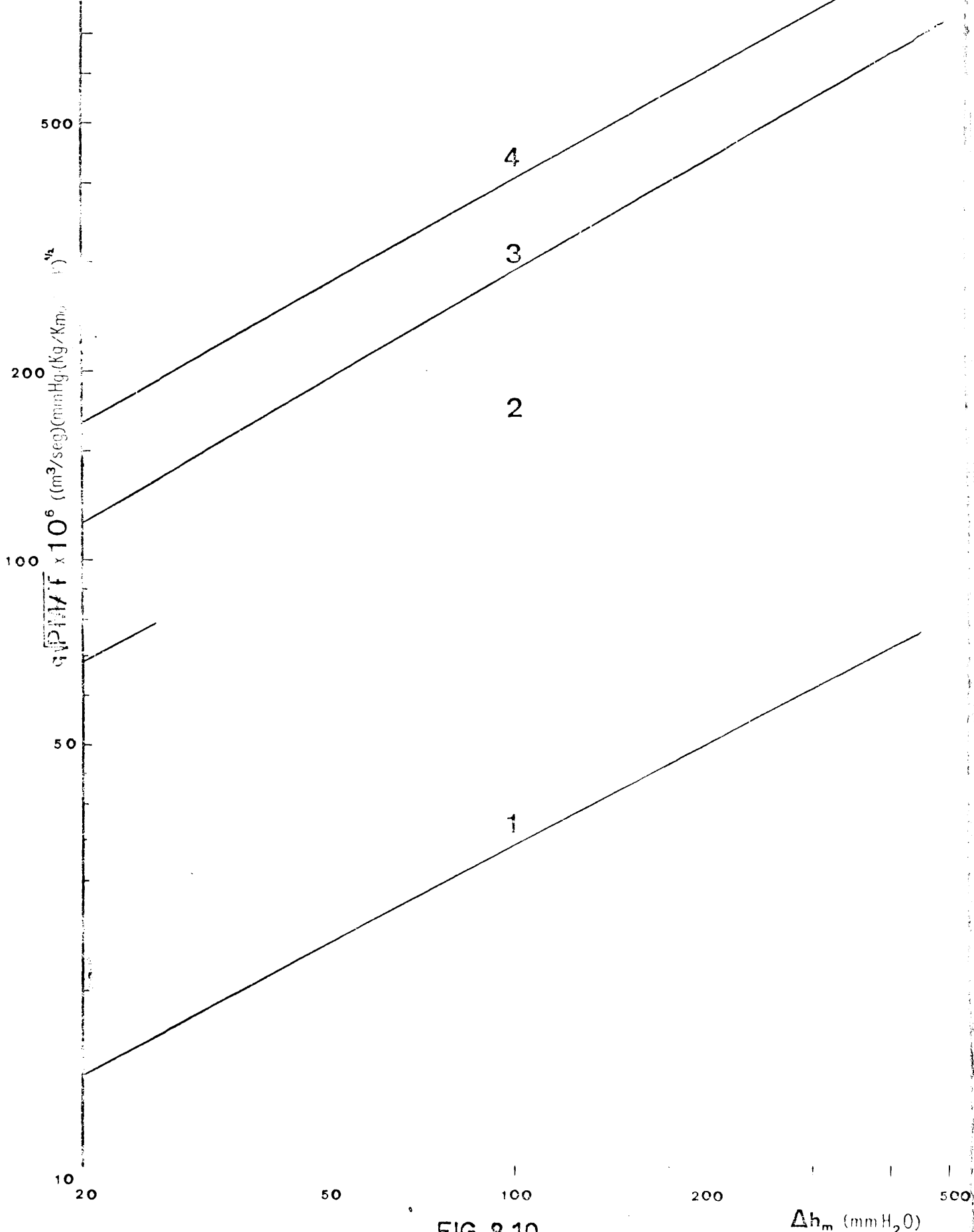
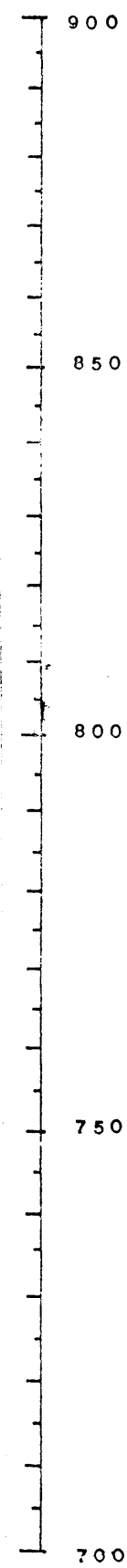


FIG. 8.10
CALIBRADO DE DIAFRAGMAS.

P ↑

m Hg)



$\sqrt{\frac{P}{T}}$ ↓

1,80

1,70

1,60

1,50

T ↓

(°K)

280

290

300

310

320

FIG. 8.11

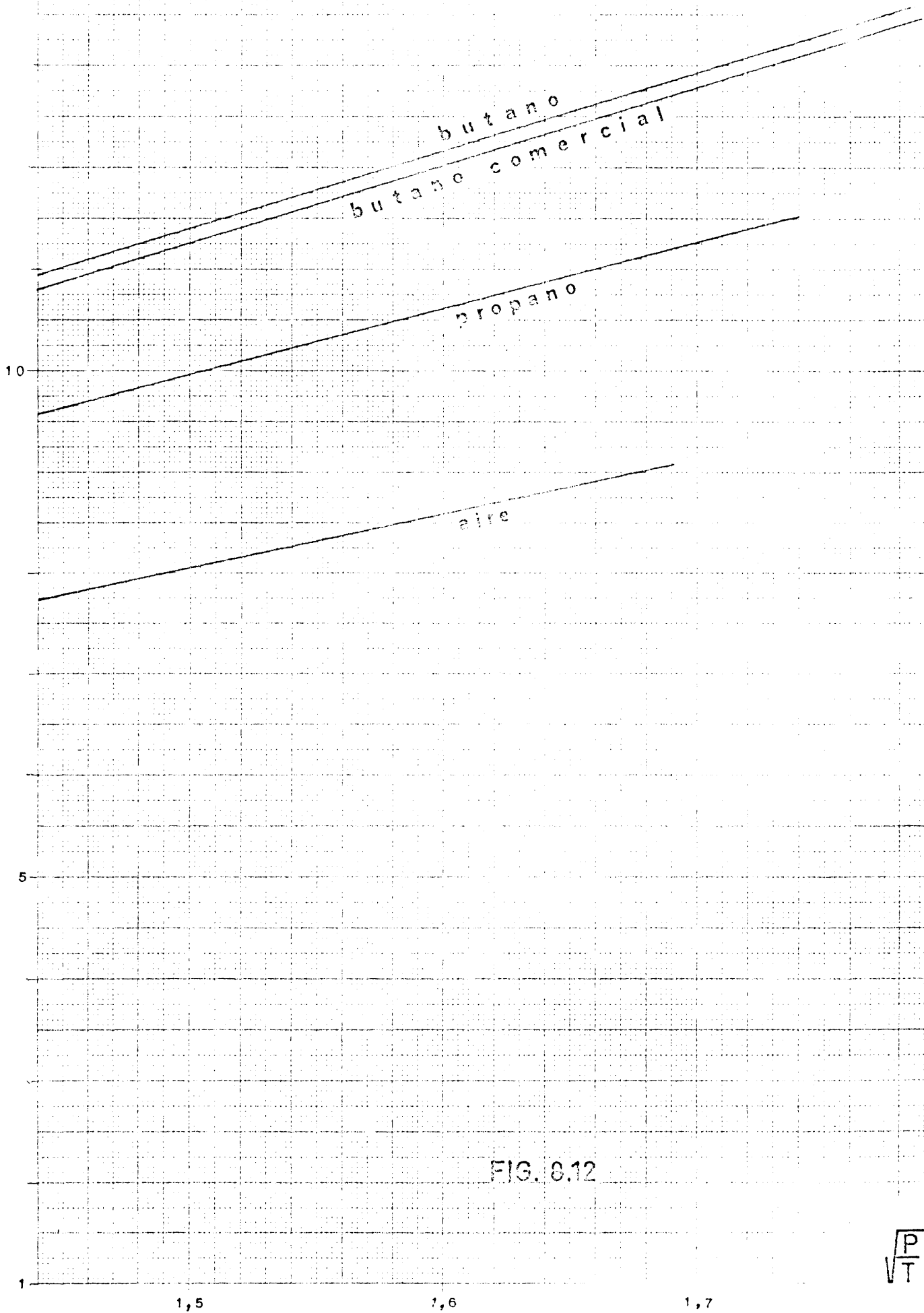


FIG. 8.12

$$\sqrt{\frac{P}{T}}$$

8.8 SIMBOLOS UTILIZADOS

- A: especie atómica (apdos. 2.1 a 2.5).
- A: constante.
- a: constante.
- B: constante.
- b: constante.
- C: calor específico molar.
- c: concentración molar de reactantes.
- D: diámetro de un reactor cilíndrico.
- E: energía molar de activación.
- e: número e = 2,71828.
- F: constante.
- h': coeficiente individual de transmisión del calor.
- k: constantes de velocidad (varían con T).
- L: límite de ignición.
- M: especies moleculares (apdos. 2.1 a 2.5).
- M: peso molecular.
- m: moles de gas en la unidad de volumen (densidad molar).
- N: número de impulsos detectados y contados.
- n: orden de reacción.
- P: presión total.
- Q: calor molar de reacción.
- q: calor/(tiempo.volumen).
- R: especies radicales (apdos. 2.1 a 2.5).
- R: constante de los gases.
- r: velocidad de reacción (moles/(tiempo.volumen)).
- S: superficie de transmisión del calor por unidad de volumen.
- T: temperatura absoluta.

u: constante.
 V: volumen
 V: velocidad (sección 6).
 v: constante.
 x: fracción molar del combustible.
 Z: factor de frecuencia.
 α : constante.
 β : constante.
 γ : constante (ecuación (104)).
 $\gamma: c_p / c_v$
 Δh : diferencia de alturas (manómetros).
 ΔP : caída de presión.
 $\delta\theta$: lapso de ignición (tiempo).
 ϵ : probabilidad de captura por la pared.
 η : conversión.
 θ : tiempo.
 ρ : densidad.
 Φ : función.

SUBINDICES.

A: acumulado.
 c: interacción (apdos. 2.1 a 2.5).
 c: correspondiente al valor crítico de la velocidad de reacción.
 E: eliminado.
 G: generado.
 i: iniciación (apdos. 2.1 a 2.5).
 i: correspondiente a la ignición espontánea.
 i: inferior (sección 6).
 ign: relativo a la ignición rápida ($\delta\theta = 0,5$ seg.).
 j: relativo a uno de los componentes de una mezcla de combustibles.
 m: relativo a la mezcla de combustibles (ecuación (107)).
 m: relativo a la masa gaseosa.
 mf: mínimo de fluidización.
 o: valor inicial.
 p: propagación (apdos. 2.1 a 2.5).

r: ramificación.

s: superior.

t: terminación.

SUPERINDICES.

°: especies transmisoras.

*: especies activas.

(Los símbolos que se utilizan en los apéndices están definidos en los mis
mos).

9. BIBLIOGRAFIA

- (¹) F. SERRATOSA: "Khymos"; Ed. Alhambra. Madrid (1969), pág. 99.
- (²) L. PERICOT-J. MALUQUER: "La Humanidad prehistórica"; Ed. Salvat. Madrid (1969), págs. 24, 40, 47.
- (³) Ibid. pág. 108.
- (⁴) F. CALVO CALVO: "La España de los metales"; C.E.N.I.M. Madrid (1964), pág. 11.
- (⁵) H.M. LEICESTER: "Panorama histórico de la Química"; Ed. Alhambra. Madrid (1967).
- (⁶) R.C. ANDERSON: "Combustion and Flame"; J. of Chem. Educ. 44 (Mayo 1967), pág. 250.
- (⁷) Ibid. págs. 248 y 250.
- (⁸) Ibid. págs. 248-260.
- (⁹) N.N. SEMENOV: "Some problems in chemical Kinetics and Reactivity"; Princeton Univ. Press, Princeton. N. Jersey (1959); vol.2, pág.81.
- (¹⁰) Ibid. vol. 2, pág. 83.
- (¹¹) Ibid. vol. 1: capítulos IV a VI; vol. 2: capítulos VII a XII.
- (¹²) A. VAN TIGGELEN Y COLS: "Oxydations et combustions". Ed. Tecnip, París (1968); vol. 1: cap. III y págs. 227 a 247.
- (¹³) K.J. LAIDLER: "Cinética de reacciones"; Ed. Alhambra, Madrid (1966); vol. 1: capítulo IV.
- (¹⁴) O.A. HOUGEN Y K.M. WATSON: "Chemical Process Principles"; Ed. Wiley, N. York (1966); III parte, pág. 843.
- (¹⁵) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, pág. 276.
- (¹⁶) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 1, pág. 4.
- (¹⁷) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, pág. 2.
- (¹⁸) KIRK-OTHMER: "Enciclopedia de la Tecnología Química"; Ed. UTEHA, Méjico (1962). vol. 7, pág. 604.
- (¹⁹) K.J. LAIDLER: op. cit. vol. 1, págs. 191-197.
- (²⁰) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 167-182.

- (21) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, págs. 143-147 y 156-196.
- (22) H.F. COWARD: J. Chem. Soc. (1934), págs. 1405-1406.
- (23) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 604-605.
- (24) K.J. LAIDLER: op. cit. vol. 1, págs. 197-200.
- (25) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 215-221.
- (26) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, págs. 224-226.
- (27) Ibid: vol. 2, págs. 220-224.
- (28) K.J. LAIDLER: op. cit. vol. 1, págs. 195-197.
- (29) A VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 167-182.
- (30) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, págs. 63, 149-197 (cap. X), 204-209 y 285-290.
- (31) Ibid: vol. 2, págs. 228-248.
- (32) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 211-215 y 288-290.
- (33) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 604-605.
- (34) K.J. LAIDLER: op. cit. vol. 1, págs. 197-201.
- (35) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 215-221 y 288-295.
- (36) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, págs. 63-65 y 218-227.
- (37) Ibid: vol. 2, págs. 81-82 y 87-109
- (38) M. BOUDART: "The Kinetics of chemical Processes"; Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1964), págs. 160-163.
- (39) V.N. KONDRAT'EV: "Chemical Kinetics of gas reactions"; Ed. Pergamon Press, Londres (1964), págs. 637-657.
- (40) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 159-167, 247-248, 259-267 y 275-286.
- (41) D.A. FRANK-KAMENETSKII: "Diffusion and heat exchange in chemical Kinetics"; Ed. Princeton University Press; Princeton, N. Jersey (1955).
- (42) P. GRAY Y M.J. HARPER: Trans. Faraday Soc. (1959) 55, pág. 581.
- (43) R. BEN-AÏM: J. Chim. phys. (1960), 57, pág. 683.
- (44) L.N. KITRIN Y S.A. GOLDENBERG: Sixth Simposium International on Combustion (1956). Ed. Reinhold Publ. Co., N. York (1957), págs. 545-554.
- (45) H.F. COWARD: op. cit. pág. 1383.
- (46) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, pág. 259.
- (47) Ibid: vol. 1, pág. 315-324.
- (48) Ibid: vol. 1, pág. 307.
- (49) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, pág. 599.
- (50) Ibid: vol. 7, págs. 594-599.

- (51) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 305-315.
- (52) J.W. LINNET Y J.S.M. SIMPSON: Sixth Symposium International on Combustion (ya citado), págs. 20-25.
- (53) A. VAN TIGGELEN Y J. BURGER: Comb. and Flame, 8 (1964), pág. 343.
- (54) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 597 y 603-606.
- (55) A.VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 271-275 y 295.
- (56) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 1, págs. 170-175, 191-192, 211-215 y 232-235; vol. 2, págs. 194 y 218
- (57) A. VAN TIGGELEN: op.,cit. vol. 1, págs. 272 y 273.
- (58) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 1, págs. 232 y 233.
- (59) A. VAN TIGGELEN: op.,cit. vol. 1, pág. 295.
- (60) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 606-617.
- (61) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 327-334.
- (62) Ibid: vol. 1, capítulos V y VI; vol. 2, capítulos VII, VIII y X.
- (63) H.F. COWARD: op. cit. págs. 1382-1385.
- (64) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 600-602.
- (65) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 249 y 334.
- (66) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 605 y 606.
- (67) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 249 y 335.
- (68) B.P. MULLINS: "Spontaneous ignition of liquid fuels" AGARDograph n° 4. Ed. Butterworths, Londres (1955); "Spontaneous ignition" AGARDograph n° 31 cap. XIV. Ed. Pergamon Press, Londres (1959).
- (69) G.S. SCOTT, G.W. JONES Y F.E. SCOTT: Anal. Chem. 20 (1948), pág. 238.
- (70) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 603-605.
- (71) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 249, 261 y 334.
- (72) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 602 y 603.
- (73) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 250-252 y 335.
- (74) E. HUTCHINSON: "Química física". Ed. Alhambra, Madrid (1965), pág. 351.
- (75) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 610-611.
- (76) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 250, 252-254 y 259-261.
- (77) G.H. HARKSTEIN: Sixth Symposium International on Combustion (ya citado), págs. 387-398.
- (78) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 256-261
- (79) E. COSTA NOVELLA, L. CELDA MARTINEZ Y J. COSTA LOPEZ: Anales de Fis. y Quim. LXII-B (1966), pág. 1203.
- (80) A. VIAN Y J. OCON: "Elementos de Ingeniería Química"; Ed. Aguilar, Madrid (1967), págs. 377 y sigs.

- (81) J.F. DAVIDSON Y D. HARRISON: "Fluidized particles"; Cambridge (1963).
- (82) M. LEVA: "Fluidization"; Ed. Mc Graw-Hill, N. York (1959).
- (83) JU-CHIN-CHU: en el libro "Fluidization" editado por Othmer, Ed. Reihold Publ. Co., N. York (1956), págs. 20-53.
- (84) N.N. SEMENOV: op. cit. vol. 2, págs. 87-109.
- (85) N.N. SEMENOV: "Chain Reactions". Oxford (1935).
- (86) A. VIAN Y J. OCON: op. cit. pág. 162.
- (87) J.H. PERRY (Edit.): "Manual del ingeniero químico"; Ed. U.T.E.H.A. Méjico (1959), págs. 2510-2515.
- (88) KIRK-OTHMER: op. cit. vol. 7, págs. 595, 598, 601, 602 y 605.
- (89) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 1, págs. 308-311.
- (90) G.S. SCOTT, G.W. JONES Y F.E. SCOTT: op. cit. págs. 238-240.
- (91) A. VAN TIGGELEN: op. cit. vol. 2, págs. 1009 y 1011.

ERRATAS ADVERTIDAS

Página	Línea	Dice	Debe decir
12	9	una y otra	una u otra
13	13	a apartir	a partir
13	-1	elementos resultantes	elementos activos resultantes
15	12	cinta	cierta
15	-1	8.6)	8.8
17	3	deglagración	deflagración
20	5	comburrente	comburente
22	-5	de la zona a la zona C	de la zona A a la zona C
24	16	inerrable	inestable
26	-4	diglagración	deflagración
34	2	haciéndose	habiéndose
36	-13	trnasitorio	transitorio
36	-12	aue	que
39	ec. (83)	T_{m0} T_{m1}	T_{m0} T_{m2}
40	ec. (84)	$q_G - q_A = 0$	$q_G - q_E = 0$
41	-9	ecuación (94)	inecuación (94)
60	1	combustivles	combustibles
61	15	transvadado	transvasado
61	-15	enuncuado	enunciado
61	-7	los concordantes	lo concordantes
64	-8	detrrminaciones	determinaciones
67	19	exisgencias	exigencias
74	5	caralítico	catalítico
74	9	lehco	lecho
79	-8	discrito	descrito
82	1	deseñados	diseñados
82	-5	fin de que	fin de evitar que
83	-5	(TC1)	(TCI)
84	7	incica-	indica-
84	-13	puesnte	punte

Página	Línea	Dice	Debe decir
86	-2	8.2	8.5
87	1	8.3.1 y 8.3.2	8.6.1 y 8.6.2
88	7	pérdidad	pérdidas
88	19	pérdidad	pérdidas
89	9	puesto	puesta
89	17	8.5.1	8.6.1
89	21	elcho	lecho
90	11	8.3.2	8.6.2
90	17	qumarse	quemarse
91	9	elcho	lecho
108	4	causa	caudales
110	Tabla 6.3	$A \cdot 10^{-3}$ (%)	$A \cdot 10^{-3}$ (°K)
112	1	sifucientemente	suficientemente
114	3	14% Si	1,4% Si
135	-7	modod	modo
136	7	de	dé
159	-1	obt4nido	obtenido
169	-2	concretación	concentración
173	2	origicio	orificio