

**EL PROCESO DE  
COMBUSTIÓN EN  
MOTORES DE  
COMBUSTION  
INTERNA**



# **EL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN MOTORES DE COMBUSTION INTERNA**

**Simón J. Fygueroa S**

Ingeniero Mecánico. Universidad Nacional de Colombia  
Master en Motorización Civil. Instituto Politécnico de Turín  
Doctor Ingeniero Industrial. Universidad Politécnica de Valencia  
Profesor Titular. Universidad de los Andes  
Profesor Visitante. Universidad de Pamplona

**Jesús O. Araque M.**

Ingeniero Mecánico. Universidad de los Andes  
Master of Science. Universidad de Illinois  
Profesor Titular. Universidad de los Andes

**GRUPO DE MOTORES TERMICOS. GRUMOTE  
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
Mérida. 2005**

Título de la Obra: **EL PROCESO DE COMBUSTIÓN EN MOTORES DE  
COMBUSTION INTERNA**

Autores: **SIMÓN J. FYGUEROA S.  
JESÚS O. ARAQUE M.**

Editado por: **CONSEJO DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.  
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
MÉRIDA, VENEZUELA**

1ra. Edición, 2005

Todos los derechos reservados.  
Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta  
obra sin la autorización del titular del Copyright

© Simón J. Fygueroa S.  
Jesús O. Araque M.

HECHO EL DEPÓSITO DE LEY

DEPÓSITO LEGAL: LF 23720046202219

ISBN: 980-11-0816-9

Editorial Venezolana/ Mérida 2004  
Impreso en Venezuela / Printed in Venezuela

*A la periodoncista Bimbi*  
S.F.S.

*A mi esposa e hijos*  
J.A.M.

## ***PROLOGO***

El proceso de combustión en motores alternativos es muy importante; por esta razón, su adecuado desarrollo asegura la máxima producción de potencia en el cilindro. Lo anterior está sujeto al cumplimiento de varias condiciones imprescindibles como: introducción al cilindro de la mayor cantidad de mezcla fresca como resultado de una apropiada limpieza de los gases quemados, formación de una mezcla de trabajo lo mas homogénea posible para el momento de su encendido y mínima pérdida de calor con combustión completa.

El proceso de combustión es complejo debido al gran número de variables que involucra y de las cuales depende, lo que amerita estudiarlo por partes mediante modelos físico-químicos aproximados. Existen modelos de combustión de una zona, dos zonas para motores de encendido por chispa, MECH y varias zonas para motores de encendido por compresión, MEC, que requieren de sub-modelos para poder determinar en función del cambio de presión y temperatura las propiedades del fluido y el flujo de calor liberado.

El empleo de la Primera Ley de La Termodinámica como herramienta, permite: calcular la cantidad de calor liberado entre límites de temperatura establecidos, determinar las máximas temperaturas que pueden ser alcanzadas teóricamente durante la combustión y analizar el efecto que tiene la presencia de gases residuales sobre la plenitud del proceso de combustión.

Los modelos para determinar la composición del fluido de trabajo durante el ciclo de operación del motor básicamente, incorporan la teoría del equilibrio químico para estudiar la presencia de especies químicas cuyas características de formación y desaparición son esencialmente dependientes del cambio de temperatura en la cámara de combustión; sin embargo, cuando las temperaturas en el cilindro disminuyen durante la carrera de expansión la concentración de especies químicas como el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno tienden a mantenerse o a disminuir a menor velocidad respecto de la temperatura, lo cual implica en estos casos, la utilización de modelos mas precisos que consideren además el efecto de la cinética de la reacción química sobre la aparición y desaparición de las especies.

En el presente libro se hace un estudio del proceso de combustión en motores alternativos organizado en tres capítulos, el primero trata de las características mas resaltantes de la combustión en los motores de

---

combustión interna alternativos; en el segundo capítulo se estudian las aplicaciones de la Primera Ley de la Termodinámica a los sistemas reactivos y finalmente el último capítulo presenta el análisis de la composición del fluido de trabajo basado en la teoría del equilibrio químico con introducción de los conceptos básicos de cinética química.

# CONTENIDO

---

<i>PROLOGO</i> .....	<i>I</i>
<i>CONTENIDO</i> .....	<i>III</i>
<i>Capítulo 1: COMBUSTION EN MCIA</i> .....	<i>1</i>
1.1 Introducción .....	3
1.2 Glosario.....	4
1.3 Sistemas convencionales de encendido por chispa .....	6
1.4 Reseñas sobre el proceso de formación de mezcla en MCIA .....	7
Motor de encendido por chispa, MECH .....	8
Motor de encendido por compresión, MEC.....	8
1.5 Tipos de llamas en MCIA.....	10
1.6 Aspectos importantes sobre la combustión en MCIA.....	11
Combustión en MECH .....	13
Combustión en MEC .....	15
1.7 Aspectos generales de la combustión .....	17
1.8 Propiedades de los combustibles .....	20
1.9 Composición química del aire y del combustible .....	22
1.10 Relaciones combustible-aire .....	23
1.11 Estequiometría de la combustión.....	24
<i>Capítulo 2: PRIMERA LEY Y SISTEMAS REACTIVOS</i> .....	<i>29</i>
2.1 Introducción .....	31
2.2 Primera Ley de la Termodinámica y reacciones químicas .....	31
2.3 Entalpía de formación.....	33
2.4 Poder calorífico de un combustible .....	36
2.5 Eficiencia de la combustión.....	38
2.6 Combustión adiabática .....	41
<i>Capítulo 3: EQUILIBRIO QUIMICO</i> .....	<i>47</i>
3.1 Introducción .....	49
3.2 Requerimientos para que exista equilibrio .....	49
3.3 Criterio de equilibrio químico .....	51
3.4 Determinación de la constante de equilibrio químico .....	53
3.5 Composición de los gases de escape .....	59
3.6 Análisis de los productos de combustión.....	62

---

<i>Capítulo 4: CINÉTICA QUÍMICA</i> .....	67
4.1 Introducción.....	69
4.2 Cinética química.....	69
4.3 Mecanismos químicos .....	80
 <i>Capítulo 5: CARACTERÍSTICAS DE LA COMBUSTION</i> .....	 85
5.1 Introducción.....	87
5.2 Características de la combustión en MCIA.....	87
Combustión en MECH .....	87
5.3 Variación cíclica de presión .....	89
5.4 Factores que afectan la combustión en MECH .....	90
5.5 Combustión anormal en MECH .....	92
5.6 Combustión en MEC .....	94
5.7 Factores que afectan la combustión en MEC .....	96
5.8 Problemas de combustión en MEC .....	97
 Bibliografía.....	 99
 Hemerografía .....	 101
 Anexos .....	 103
Tabla A1. Productos de combustión.....	105
Tabla A2. Calor específico de productos de combustión.....	106
Tabla A3. Diferencia de entalpía de productos de combustión.....	109
Tabla A4. Entropía de productos de combustión.....	112
Tabla A5. Función de Gibbs de productos de combustión .....	115
Tabla A6. Cálculo de propiedades termodinámicas .....	118
Tabla A7. Propiedades de hidrocarburos combustibles.....	120
Tabla A8. Cálculo de propiedades termodinámicas de combustibles.....	122
Tabla A9. Logaritmo base e de la constante de equilibrio químico.....	123
Tabla A10. Ajuste de curvas para la constante de equilibrio químico.....	125
Tabla A11. Constantes para reacción global de combustión.....	126

# *Capítulo 1*

## ***COMBUSTION EN MCIA***

---

- 1.1 Introducción
  - 1.2 Glosario
  - 1.3 Sistemas convencionales de encendido por chispa
  - 1.4 Reseñas sobre el proceso de formación de mezcla en MCIA
    - Motor de encendido por chispa, MECH
    - Motor de encendido por compresión, MEC
  - 1.5 Tipos de llamas en motores de combustión interna
  - 1.6 Aspectos importantes sobre combustión en MCIA
    - Combustión en MECH
    - Combustión en MEC
  - 1.7 Aspectos generales sobre combustión
    - Proceso físico-químico
    - Fase gaseosa
    - Reacciones de oxidación
    - Autoinflamación
    - Límites de inflamación
    - Propagación de llama
    - Velocidad de combustión laminar
    - Velocidad de combustión turbulenta
  - 1.8 Propiedades de los combustibles
    - Volatilidad
    - Resistencia a la detonación
    - Retardo a la inflamación
  - 1.9 Composición química del aire y del combustible
  - 1.10 Relaciones combustible-aire
-

Relación combustible aire

Relación combustible-aire teórica

Relación combustible-aire equivalente

1.11 Estequiometría de la combustión

1.12 Problemas

## **1.1 Introducción**

El estudio del desarrollo del proceso de combustión en los motores de combustión interna es imprescindible para poder cuantificar el máximo aprovechamiento de la energía contenida en la mezcla aire-combustible. Sin embargo, en vista de que las reacciones químicas que suceden dentro de la cámara de combustión no son del todo completas debido a problemas inherentes al propio proceso de combustión, tales como disociación, falta de equilibrio químico, formación de especies intermedias debida a reacciones parciales de oxidación; así como también a otros factores entre los cuales se pueden nombrar: propiedades del combustible, diseño inadecuado de los sistemas de alimentación del combustible y aire que aseguren un trabajo en óptimas condiciones en todo el rango de trabajo del motor, pérdidas de calor durante las fases de combustión y expansión, deterioro del rendimiento volumétrico del motor y pérdidas por fricción; es necesario evaluar de la forma más precisa posible cual es el aprovechamiento real que se obtiene del calor producido durante el proceso de combustión.

El estudio teórico de la combustión analizando sus parámetros principales, como el rendimiento de la combustión, permitirá determinar cual es en efecto, la máxima potencia que un motor de combustión interna puede desarrollar bajo condiciones similares a las reales de trabajo. Por esta razón si se incorpora al modelo ideal del ciclo del motor, el modelo de la mezcla de trabajo en el cual se consideran propiedades termodinámicas aproximadas a las de las mezclas reales que participan en la combustión, se obtendrán resultados de presiones y temperaturas más reales que los obtenidos mediante el uso del simple modelo de gas ideal.

Para incorporar estos dos modelos se requiere el conocimiento de principios básicos y relaciones simples con la finalidad de contar con las herramientas que permitan analizar en un instante de tiempo el comportamiento del fluido de trabajo durante el proceso de combustión en el cilindro del motor. El uso de ecuaciones para calcular la composición de los productos durante el desarrollo de las fases del ciclo bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, permite obtener una gran cantidad de información útil para medir efectivamente la cantidad de energía aprovechable, así como también predecir hasta que punto la formación de un determinado componente puede: afectar el proceso de combustión, ser causa importante

---

de efectos contaminantes, o ser indicativo que tan completa es la combustión.

## **1.2 Glosario**

**MCIA:** motor de combustión interna alternativo; en este motor el proceso de liberación de energía y la producción de potencia ocurren en la cámara de combustión del motor.

**Formación de mezcla externa:** proceso de formación de la mezcla aire-combustible que se inicia en el exterior del cilindro del MCIA.

**Formación de mezcla interna:** proceso de formación de la mezcla aire-combustible que ocurre en el interior del cilindro del MCIA.

**MECH:** motor de encendido por chispa, en este motor la mezcla aire-combustible se enciende debido al salto de chispa eléctrica que entre los electrodos de una bujía.

**MEC:** motor de encendido por compresión, en este motor la mezcla aire-combustible se enciende por compresión a causa del fenómeno de autoinflamación del combustible.

**Autoinflamación:** fenómeno mediante el cual ocurre el encendido de la mezcla aire-combustible debido a la elevación de la temperatura del aire en el interior del cilindro. El incremento de temperatura es ocasionado por el empleo de altas relaciones de compresión.

**Cámara de combustión:** espacio comprendido entre la culata y el pistón del MCIA.

**PMS:** punto muerto superior del pistón; posición del pistón correspondiente a un volumen mínimo de la cámara de combustión.

**PMI:** punto muerto inferior del pistón; posición del pistón correspondiente a un volumen máximo de la cámara de combustión.

**Difusión:** fenómeno mediante el cual fluidos que son puestos en contacto se extienden igualmente por todo el espacio común formando una mezcla homogénea.

**Diagrama indicador:** representación del cambio de presión dentro del cilindro del motor en función del ángulo de giro del cigüeñal o volumen de la cámara de combustión.

**Cristal de cuarzo:** material usado en sensores de presión debido a su propiedad de generar un voltaje al ser sometido a una deformación física.

**Sensor piezoeléctrico:** instrumento que utiliza un cristal de cuarzo para captar el cambio instantáneo de presión en la cámara de combustión del MCI.

**Calidad de inyección del combustible:** se refiere al tamaño de las gotas de combustible atomizado a una presión determinada en la cámara de combustión del motor.

**Grado de penetración del chorro:** toma en cuenta en función de la presión de inyección, la distancia recorrida por el combustible desde la punta del inyector hasta una determinada profundidad en la cámara de combustión.

**Diagrama de liberación de calor:** representación gráfica característica de la cantidad de calor liberado por la combustión en función del ángulo de giro del cigüeñal del motor.

**Frente de llama:** zona muy delgada de la mezcla donde ocurre el proceso de combustión, presenta una porción o franja de precalentamiento y una de reacción química propiamente dicha. Representa la separación física entre los productos de combustión y la mezcla fresca.

**Periodo de retardo a la inflamación:** tiempo transcurrido entre el inicio de la inyección y la aparición de los primeros focos de inflamación.

**Variación cíclica de presión:** fenómeno característico de los MECH convencionales en los cuales la fluctuación en el suministro de aire y combustible es responsable de cambios en el proceso de combustión que se observan como variaciones de la presión máxima en el diagrama del indicador.

**Relación combustible-aire equivalente:** valor indicativo de la riqueza o pobreza de la mezcla combustible-aire que se está empleando en el proceso de combustión.

---

**Combustión completa:** proceso de combustión en el que se consigue obtener la máxima liberación de energía como consecuencia de la oxidación de todo el carbono e hidrógeno contenido en el combustible, dando origen a la formación de dióxido de carbono y vapor de agua respectivamente.

**Relación combustible-aire estequiométrica:** relación entre las cantidades de combustible y aire consumidas en un proceso de combustión para las cuales la combustión es completa o perfecta.

### **1.3 Sistemas convencionales de encendido por chispa**

Las altas temperaturas generadas cuando ocurre el salto de chispa entre los electrodos de la bujía originan el comienzo de un proceso de combustión que tiene sustentación propia y se propaga como un delgado frente de llama con liberación de calor. En esta caso la función del sistema de encendido es procurar que el proceso de combustión propagación de la llama sea reproducible durante cada ciclo de trabajo del motor, para todos los rangos de velocidad y diferentes condiciones de carga a la que el motor es sometido.

Los componentes usados comúnmente en los sistemas convencionales de encendido por chispa son los siguientes: batería, bobina, condensador, platinos y distribuidor. La aparición de un arco eléctrico entre los electrodos de la bujía ocurre solo si se garantiza la existencia de un alto voltaje entre ellos. Tres fases claramente definidas, pueden ser observadas durante el proceso de encendido: una fase donde ocurre la descarga de la chispa y las altas temperaturas producidas causan la ruptura de los enlaces químicos de la mezcla de trabajo entre los electrodos de la bujía con la consiguiente formación de un plasma. Una segunda fase donde aparece el arco eléctrico y la formación de la llama mayormente se da por condiciones de transferencia de calor por conducción y fenómenos de difusión. En esta fase la liberación de calor es responsable del desarrollo de la llama. Seguidamente, aparece una fase de gran luminiscencia donde en dependencia del sistema de encendido ocurrirá la descarga eléctrica como consecuencia de la alta tensión generada en la bobina de encendido. El arrastre de la energía del plasma por las ondas que se propagan hacia fuera de la bujía ocasionan una posterior disminución de la temperatura y presión circundantes. Durante esta fase se crea un camino eléctricamente conductivo entre los electrodos.

Los aspectos mas importantes con relación a los fenómenos descritos en el párrafo anterior son los valores característicos de voltaje, corriente,

duración y temperatura alcanzada durante la primera fase: 10 kV, 200 A, 10 ns y 60000 K.

#### **1.4 Reseña sobre el proceso de formación de mezcla en MCIA**

El desarrollo adecuado del proceso de combustión en los motores alternativos es de importancia decisiva para obtener un máximo aprovechamiento como trabajo mecánico en el eje del motor. Con la intención de asegurar las condiciones apropiadas para la realización de este proceso, en los MCIA se emplean métodos que permiten realizar la formación de la mezcla aire-combustible, dependiendo de los requerimientos de potencia exigidos al motor, como una función directa de las características reales de trabajo. Como objetivo principal del proceso de formación de mezcla está el que se realice un mezclado óptimo entre el aire y el combustible, que tome en consideración aspectos relacionados con: un arranque rápido y seguro, una combustión completa, una mínima formación de compuestos contaminantes y una reducción del desgaste de las piezas imprescindibles del motor (espejo del cilindro, anillos, pistón).

Dependiendo del tipo de MCIA empleado existen una serie de requisitos físicos que se asocian con el desarrollo de futuras reacciones químicas que aparecerán en función del tipo de combustibles usado. De esta manera para que dentro del cilindro del motor ocurra el proceso de combustión, se desde trabajar desde el inicio de la admisión, durante el paso del aire-combustible o solo del aire por el múltiple de admisión se deben procurar condiciones adecuadas de presión, temperatura y humedad que aseguren la formación de la mezcla para el momento del encendido. Con estas exigencias básicamente se están considerando las propiedades termofísicas de los combustibles: viscosidad, volatilidad, densidad, resistencia a la detonación, retardo a la inflamación, humedad. A manera de ejemplo para el caso de un MECH con un diseño óptimo de la tubería de admisión se puede conseguir hasta un 20% de vaporización del combustible.

En los motores alternativos teniendo en cuenta el tipo de combustible usado, se pueden señalar las características más resaltantes relacionadas con el tipo de formación de mezcla y el tipo de encendido de la misma en el interior del cilindro. Dos casos de MCIA convencionales se estudian en este capítulo: motores con proceso de formación de mezcla externa y encendido por chispa y motores con proceso de formación de mezcla interna y encendido por compresión.

---

**Motor de encendido por chispa**

En un motor de carburador que trabaje con gasolina, el proceso de formación de la mezcla comienza cuando el aire al pasar a través del venturi del carburador, origina el derrame de un chorro de combustible con su consiguiente desintegración en gotas de diversos tamaños. Las gotas absorben calor del aire entrante, del aire que se pone en contacto con las paredes y de las mismas paredes y se vaporizan, este proceso de evaporación depende de muchos factores entre los que están: el tamaño de la gota, la temperatura del aire y de las paredes del sistema de admisión, las propiedades y composición del combustible, la velocidad del aire, etc. En estos motores, este proceso de vaporización del combustible es deseable en un alto porcentaje, durante el tiempo que la válvula de admisión permanece abierta.

El porcentaje de vaporización función de las condiciones previamente nombradas, depende además de la configuración del conjunto de admisión y escape de manera que permita mejores condiciones de transferencia de calor desde el múltiple de escape hacia el de admisión y asegure para la mezcla aire-combustible un movimiento orientado de torbellino. Cuando se cierra la válvula de admisión comienza la carrera de compresión, durante la cual el calor intercambiado entre las paredes y el fluido de trabajo ayuda a completar la formación de la mezcla aire-vapor de combustible.

Con la ayuda del proceso de turbulencia primaria introducido a la mezcla en su paso a través de la válvula de admisión y de la turbulencia secundaria debida al diseño de la cámara de combustión, se propician las condiciones que completan la formación de una mezcla aire-combustible lo más homogénea posible en todas las zonas de la cámara de combustión. Cuando el pistón se mueve en las proximidades del PMS hacia el final de la carrera de compresión, ocurre el salto de chispa en la bujía dando comienzo a un proceso químico complejo que define el inicio de la combustión, luego con el desarrollo a plenitud de la combustión se aprovechará la energía del combustible durante la carrera de potencia. El fin del ciclo se completa con la expulsión de los gases quemados, para comenzar de nuevo con el proceso de admisión.

**Motor de encendido por compresión**

El proceso de formación de la mezcla en motores diesel se realiza por completo en el cilindro del motor y se inicia pocos milisegundos después de haber comenzado el proceso de inyección de combustible. Al principio y

durante la carrera de admisión solo aire es admitido al cilindro; así que durante su paso por el sistema de admisión sufre un calentamiento. Este calentamiento afecta en cierto grado el llenado del cilindro debido a que disminuye la densidad del aire, lo cual como resultado, ocasiona una disminución de la potencia del motor. Por lo tanto es deseable disminuir este efecto colocando algún tipo de aislante entre los colectores de admisión y escape.

Al inicio y durante la carrera de compresión en la cámara del motor, se crearán las condiciones de presión y temperatura que asegurarán la autoinflamación. Grados antes de PMS y en función del tipo de motor, comienza la inyección del combustible en un ambiente de aire a elevada temperatura y presión, en presencia del gran movimiento inducido por el vaivén del pistón entre sus puntos muertos y por la geometría de la cámara de combustión. Para asegurar un atomizado adecuado con tamaños de gota muy pequeños y con el grado de penetración deseado el sistema de inyección y el diseño de la cámara del motor deben ser compatibles. Existe una demora en cuanto al instante de inicio de la combustión que toma en consideración los aspectos físicos relacionados con el calentamiento y evaporación del combustible, y químicos relacionados con el proceso de liberación de energía. En este período denominado de retardo a la inflamación, parte del combustible vaporizado localmente forma la mezcla aire-combustible apta para que se inicie la combustión. De acuerdo a esta característica de formación de mezcla, se ve claramente que para el inicio del proceso de combustión y su posterior continuación, es imprescindible un proceso de difusión del combustible en el aire caliente.

El movimiento turbulento del aire dentro de la cámara de combustión del motor desaloja parte de los gases quemados e introduce nuevas cantidades de aire para continuar con la formación de la mezcla aire-combustible. Posteriormente se formarán otros focos de inflamación que avanzando por todo el volumen de la cámara de combustión irán quemando a su paso la mezcla fresca. Continuando con el proceso, la combustión pasa a ser dominada mayormente por la característica de mezclado entre los reactantes, aire y vapores de combustible. De acuerdo con las condiciones de inyección del combustible, en el cono de inyección el combustible se vaporizará atendiendo a sus propiedades termofísicas y tamaño de las gotas. El tiempo en el que ocurre este proceso de formación de la mezcla aire-combustible en los motores diesel es muy corto en comparación con el proceso de formación de mezcla externa de los MECH, razón por la cual los diseños de la cámara de combustión y sistema de inyección son de mucha importancia para la obtención de máxima potencia. Bajo estas condiciones

de funcionamiento en los MEC se tiene la presencia de una mezcla aire-combustible heterogénea, encontrándose en la cámara de combustión zonas de riqueza variable.

### **1.5 Tipos de llamas en MCIA**

En vista de la importancia que tiene el proceso de combustión en MCIA tomando en cuenta los siguientes aspectos: desarrollo de potencia en el cilindro, eficiencia en el aprovechamiento del calor del combustible y expulsión de contaminantes a la atmósfera, es necesario puntualizar algunos conceptos. Como se indicó anteriormente el desarrollo de la combustión es diferente dependiendo del tipo de motor en consideración, para que esta se desarrolle rápida y lo mas perfectamente posible una condición básica es que el combustible líquido se vaporice y forme junto con el aire una mezcla gaseosa altamente homogénea.

Para el caso de los MECH el proceso de combustión está determinado por las condiciones de mezclado previo entre el oxidante y el carburante, que permitan la propagación de una llama que se inicia en la bujía y que luego se extiende abarcando todas las zonas del cilindro hasta alcanzar las paredes. Por otro lado en MEC el proceso de combustión depende principalmente de las características de difusión que ocurren en el cilindro del motor entre el combustible inyectado y el aire caliente, las cuales definen el momento de inicio de la autoinflamación.

En las cámaras de combustión de motores el proceso de combustión ocurre de forma rápida generando calor; físicamente en MECH el proceso se desarrolla en forma de un frente de llama que se propaga con cierta velocidad en la cámara de combustión. La existencia de este frente de llama implica que la reacción química está ocurriendo en una zona con un cierto espesor mínimo en comparación con las dimensiones de la cámara. La supervivencia de la llama es función netamente dependiente de la relación conjunta entre la reacción química, el proceso de difusión de masa, el calor intercambiado y el flujo del fluido.

Los tipos de llama atendiendo a una serie de aspectos físicos, de forma y de movimiento, se clasifican según el siguiente esquema:

- Composición de los reactantes para el instante en que los mismos entran a la zona de reacción:
  - Llama premezclada: cuando los reactantes forman una mezcla uniforme antes del proceso de combustión.

- Llama difusiva: cuando los reactantes se mezclan en la zona donde la reacción química tiene lugar.
- Características del flujo de gases a través de la zona de reacción:
  - Llama laminar: caracterizada por la presencia de movimientos del fluido organizados y con Re bajos.
  - Llama turbulenta: caracterizada por existencia de gran movimiento del fluido y Re altos.
- Variación de la estructura de la llama y cambio de movimiento con el tiempo:
  - Llama estacionaria.
  - Llama transitoria.
- Fase inicial de los reactantes al principio de la combustión:
  - Llamas con reactantes en fase gaseosa.
  - Llamas con reactantes en fase líquida.
  - Llamas con reactantes en fase sólida.

En los motores de combustión interna las condiciones de operación dan lugar a llamas transitorias, razón por la cual son imprescindibles características de mezclado con alta turbulencia para lograr que el proceso de combustión se realice en corto tiempo, de forma que se puedan alcanzar elevadas revoluciones en el eje del motor. De esta manera el tipo de llama que se presenta en MECH se considera como: predominantemente premezclada, turbulenta, transitoria y con condiciones iniciales de los reactantes en estado gaseoso; en MEC la llama está caracterizada por ser: predominantemente difusiva, turbulenta, transitoria y con condiciones iniciales del combustible en fase líquida.

### 1.6 Aspectos importantes sobre la combustión en MCIA

Las diferencias que existen entre el desarrollo del proceso de combustión en MECH y en MEC están relacionadas con las características pertinentes de cada uno de los sistemas de suministro de combustible y como se mencionó anteriormente con el tipo de formación de mezcla aire-combustible. En ambos casos se desea que el máximo desprendimiento de calor ocurra en las cercanías del PMS para de esa manera aprovechar la explosión de los gases para causar el mayor empuje posible sobre el pistón. La necesidad de obtener la máxima potencia cuando el MCIA esta trabajando a ciertas revoluciones establece la diferencia mas importante entre ambos motores. De esta forma, en MECH debido a las propiedades

homogéneas de la mezcla aire-combustible, el encendido de la mezcla explosiva en las cercanías del PMS queda básicamente determinado por el salto de la chispa en los electrodos de la bujía en el momento adecuado (antes de PMS durante la carrera de compresión). Sin embargo, para los MEC la velocidad con la que ocurre el mezclado entre el combustible atomizado en la cámara de combustión y el aire en movimiento, afecta no el desarrollo del proceso de combustión alrededor del ángulo deseado y además influye en que la plenitud de la combustión.

Otro aspecto importante en el desarrollo de potencia en los MECH lo constituye la distribución de mezcla por ciclo y cilindro. En MECH que emplean sistemas de alimentación con carburador existe gran fluctuación en el desarrollo del ciclo de trabajo como consecuencia del cambio en la relación combustible-aire relativa  $(F/A)_R$ , en valores que oscilan entre 0.8 y 1.3, lo que ocasiona variaciones en la presión máxima del ciclo. Observándose en algunos casos que los valores máximos de presión corresponden a ciclos con apagado de la llama. En el caso de los MEC existe mayor control sobre la cantidad de combustible utilizado en cada ciclo. Por tanto el perfeccionamiento del desarrollo del proceso de combustión deberá tener en cuenta la relación entre las siguientes características: tipo de combustible usado, diseño apropiado de la cámara de combustión y del sistema de inyección, y de las condiciones de trabajo del motor.

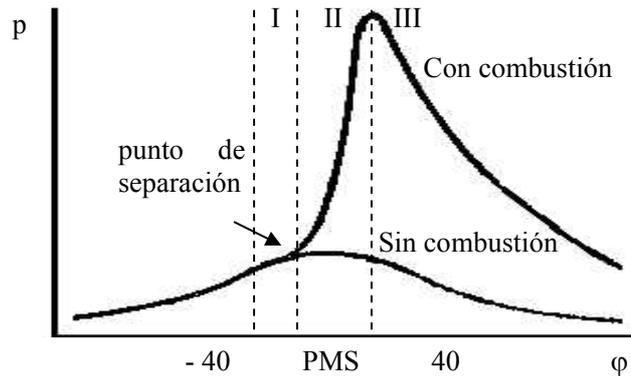
En el estudio de los MECH el conocimiento de la variación instantánea de presión en el cilindro es de suma importancia para realizar análisis sobre la potencia producida, calcular la cantidad de calor transferido en el ciclo, calcular la fracción de masa quemada, realizar estudios sobre variación cíclica de presión por ciclo y por cilindro, etc. La obtención de este tipo de información se logra si se determina el comportamiento del cambio de presión en el cilindro mediante diagramas indicadores. Estos son una representación en tiempo real del cambio de presión en función del volumen de la cámara de combustión o ángulo de giro del cigüeñal, p-V o p-φ. Para su determinación se requiere la utilización de sensores de presión especiales con dispositivos transductores de cristal de cuarzo, con alta sensibilidad y velocidad de respuesta para detectar los cambios de la variable en estudio.

El aspecto químico del proceso de combustión será analizado en detalle posteriormente. A continuación se hace un estudio de la variación de presión en función del ángulo de giro del eje del motor con la finalidad de analizar el desarrollo de las fases del proceso de combustión en MCI señalando en cada una de ellas las características más resaltantes, tomando

en consideración los siguientes aspectos: la fracción de masa quemada, el porcentaje de liberación de calor y la rigidez de funcionamiento del motor.

**Combustión en MECH**

En la cámara de combustión de MECH desde el momento en que ocurre el salto de la chispa, se forma un frente de llama, que divide el volumen de la cámara en dos zonas bien definidas: una zona de mezcla quemada donde la presión y temperatura son muy elevadas y otra zona donde se encuentra la mezcla fresca, que desde el inicio de la combustión es continuamente comprimida por los productos de combustión. Fijar límites para el proceso de combustión en MECH es difícil debido a la velocidad con la que cambian las características del proceso y a que no se pueden fijar límites físicos permanentes, sin embargo con la finalidad de identificar y justificar los cambios de presión en el cilindro con combustión normal, ver el diagrama p-V mostrado en la Fig. 1.1, el proceso de combustión en MECH se ha dividido en tres fases: inicial (I), secundaria (II) y final (III).



**Fig 1.1.** Diagrama p-φ para un MECH indicando los límites teóricos de las fases del proceso de combustión.

A pesar de que el salto de la chispa indica el comienzo del proceso de combustión, comienzo de la fase inicial, se sabe que debido a las propiedades termofísicas de la mezcla aire-combustible existe un corto período de tiempo durante el cual no se observa crecimiento importante de la presión dentro del cilindro. La cantidad de masa quemada es demasiado pequeña, aproximadamente entre un 5 a 10%, por lo tanto el crecimiento de la presión se atribuye al propio proceso de compresión mas que a la combustión que esté ocurriendo en ese instante. Por la misma razón anterior

el porcentaje de energía liberado durante este período es muy pequeño, aproximadamente un 5%. Durante este tiempo se alcanzan las condiciones adecuadas para la formación del frente de llama que aseguran su propagación a través de todo el volumen de la cámara de combustión. Considerando el porcentaje tan pequeño de masa quemada durante esta fase inicial se toma como su final un punto denominado “punto de separación”, por constituir la separación entre los diagramas  $p-\phi$  con y sin combustión.

La fase secundaria o principal abarca desde el punto de separación hasta que se alcanza la máxima presión del ciclo. Con la finalidad de obtener la máxima potencia dentro del cilindro del motor es importante lograr que esta fase se desarrolle de forma simétrica en las cercanías del PMS. A medida que las rpm del motor varían, el desarrollo y duración de esta fase tiende a cambiar y a alejarse de la posición PMS, por lo tanto es necesario hacer ajustes al instante en que debe ocurrir el salto de la chispa, para que en función de las rpm del motor mantenga su distribución simétrica respecto del PMS. Para un motor trabajando con carga completa la cantidad de masa quemada durante esta fase, es aproximadamente del 90%, correspondiendo a un 85% de la energía liberada. La velocidad de desprendimiento de calor durante esta fase determina el grado de rigidez ( $dp/d\phi$ ) de funcionamiento del motor, siendo este valor muy importante para calcular la magnitud de las fuerzas que actúan sobre el mecanismo biela-manivela.

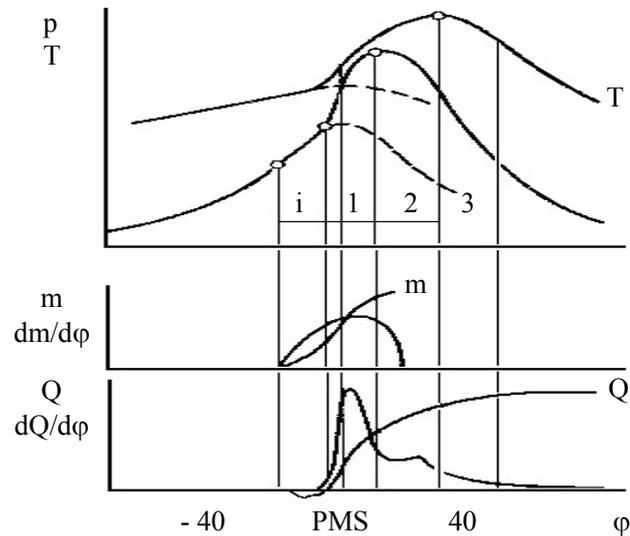
En las zonas mas alejadas de la cámara de combustión donde existe dificultad para que la llama penetre y debido a las altas presiones generadas se aloja un porcentaje de mezcla fresca que puede ser quemado a último momento y que de lo contrario contribuye a la formación de hidrocarburos de combustión incompleta. Por lo tanto, en vista de que para el instante en que el frente de llama alcance estas zonas el pistón estará en una posición bastante avanzada de su carrera de expansión, se define una fase final de combustión o fase residual. Evidencias de este quemado final se detectan por las altas temperaturas de los gases de escape, infiriéndose que los puntos de máxima temperatura y presión se encuentran defasados. Además, debido a que la combustión aún no ha finalizado, el aumento de volumen de la cámara de combustión no contrarresta el aumento de temperatura. La duración de la fase final abarca desde el punto de máxima presión hasta un punto que queda determinado básicamente por la cantidad de mezcla fresca que se haya dejado de quemar en la fase principal de la combustión. Lo anterior trae como consecuencia que exista gran desprendimiento de calor durante una parte muy avanzada de la carrera de expansión ocasionando el efecto

anteriormente dicho de incremento de la temperatura de salida de los gases de escape, disminuyendo la generación de trabajo en del cilindro del motor.

### Combustión en MEC

En este motor al final de la carrera de compresión comienza la inyección del combustible en la cámara de combustión donde el aire se encuentra a alta presión y temperatura, y gracias al proceso de difusión de masa se originan los primeros focos de inflamación que se encargarán del quemado posterior de la mezcla fresca. A diferencia del proceso de combustión en MECH, en la cámara de combustión de MEC se forman varios puntos de encendido desde donde los frentes de llama avanzan cubriendo todas las zonas de la cámara; al mismo tiempo el grado de agitación del aire y la inyección del combustible continúan asegurando el desarrollo de la combustión y el desalojo de los gases quemados de la zona de quemado. Con el incremento de la velocidad del motor los requerimientos para alcanzar un mezclado adecuado son mas exigentes y los tiempos para conseguir la plenitud en el desarrollo del proceso de combustión alrededor del PMS son mas cortos. Por esta razón, en dependencia del tamaño del motor y de su velocidad de giro es necesario determinar las condiciones adecuadas para que las características que relacionan: el grado de turbulencia dentro del cilindro, la calidad de inyección del combustible y el grado de penetración del chorro sean las óptimas posibles.

Usando la información contenida en los diagramas  $p-\phi$  y  $T-\phi$  de la Fig. 1.2 para MEC se consideran cuatro fases en el análisis del proceso de combustión: el retardo a la inflamación (i), y las fases principal (1), secundaria (2) y residual (3). La primera fase o periodo de retardo a la inflamación abarca desde el inicio de la inyección de combustible hasta que ocurre el fenómeno de autoinflamación, el cual normalmente se considera que ocurre en el punto de separación de los diagramas  $p-\phi$  con y sin combustión. Esta fase se considera que realmente constituye un período de preparación de la mezcla aire-combustible, donde las altas temperaturas y la turbulencia permiten que el combustible líquido se vaporice para dar comienzo a la combustión propiamente dicha cuando se supera la temperatura de autoencendido. De forma similar al caso de MECH la cantidad de masa quemada en esta fase es muy pequeña para contribuir notablemente con el incremento de presión interna del cilindro. Posiciones del inicio de la inyección de combustible adelantadas respecto al ángulo óptimo de inyección determinan el desarrollo de procesos de combustión muy rígidos y pueden también ocasionar la aparición de presiones máximas antes del PMS durante la carrera de compresión; para posiciones muy



**Fig 1.2.** Diagrama  $p-\phi$  y  $T-\phi$  para un MEC indicando las fases de la combustión, el flujo de combustible y la razón de liberación de calor.

retrasadas de inyección del combustible se observan valores de máxima presión muy bajos después del PMS.

La característica de liberación de calor en MEC con carga total, ver Fig. 1.2, muestra un comportamiento con gran desprendimiento de calor en la fase principal, en la cual se logra quemar hasta un 33% de la mezcla fresca. Durante esta fase el proceso de combustión depende directamente de las condiciones de premezclado debidas al proceso de difusión del combustible en la atmósfera de aire circundante. A causa de la alta velocidad a la que ocurre la combustión esta fase recibe el nombre de fase de combustión acelerada o rápida, la misma abarca desde el punto de separación hasta el punto donde se alcanza la máxima presión en el ciclo de trabajo del motor.

Desde el punto de máxima presión hasta el punto donde se alcanza la máxima temperatura se tiene la fase de combustión lenta, durante la cual se desprende del 40 al 50% del calor generado. Esta fase se desarrolla bajo condiciones de deceleración gradual de la velocidad de desprendimiento de calor, la misma depende principalmente del proceso de mezclado entre los vapores de combustible y el aire, que estando en continuo movimiento

desalojan los productos de combustión. En esta fase están presentes varios procesos como son: atomización y vaporización de las gotas de combustible, mezclado entre el aire y los vapores de combustible y presencia de reacciones químicas de precombustión. Estos fenómenos ponen en evidencia la complejidad del proceso de combustión en este tipo de motores.

Finalmente, la fase final de la combustión abarca desde el punto donde se alcanza la máxima temperatura del ciclo hasta una porción bastante prolongada durante la carrera de expansión. Esto se observa al determinar los diagramas de liberación de calor, Fig. 1.2, donde se puede ver la larga cola del diagrama producto de una combustión muy prolongada. Lo anterior se debe a presencia de carbón y compuestos combustibles correspondientes a mezclas ricas que aún pueden liberar energía.

### 1.7 Aspectos generales de la combustión

**Proceso físico-químico.-** Es un proceso en el cual se consume una cantidad de mezcla fresca de combustible y aire que se transforma en productos produciéndose elevadas presiones y temperaturas. El surgimiento y desarrollo de este proceso depende de las siguientes características para mantener su supervivencia: velocidad de la reacción química, transferencia de calor y masa en la zona de llama y pérdidas de calor hacia las paredes.

**Fase gaseosa.-** Para una mezcla combustible aire se refiere a que si el combustible está en fase gaseosa, esto permite el desarrollo del proceso de combustión en forma mas rápida ya que se aumenta la velocidad de reacción y hay mayor homogeneidad. Las mezclas no homogéneas dependen mayormente de la difusión combustible a aire.

$$-\frac{d[C]}{dt} = A p^n e^{-E_a/R_u T} \quad (1)$$

donde:  $d[C]/dt$  = variación de concentración en el tiempo,  $\text{mol}/\text{m}^3\text{-s}$ .

$A$  = constante =  $f(\text{combustible, composición})$ .

$E_a$  = energía de activación =  $f(T) = (8.4, \dots, 168)10^3 \text{ kJ/kmol}$ .

$n$  = valor experimental para el orden de la reacción elemental.

$R_u$  = constante universal de los gases =  $8.314 \text{ kJ/kmol-K}$ .

$p$  = presión a la que se encuentra la mezcla de gases,  $\text{kPa}$ .

$T$  = temperatura a la que están los gases,  $\text{K}$ .

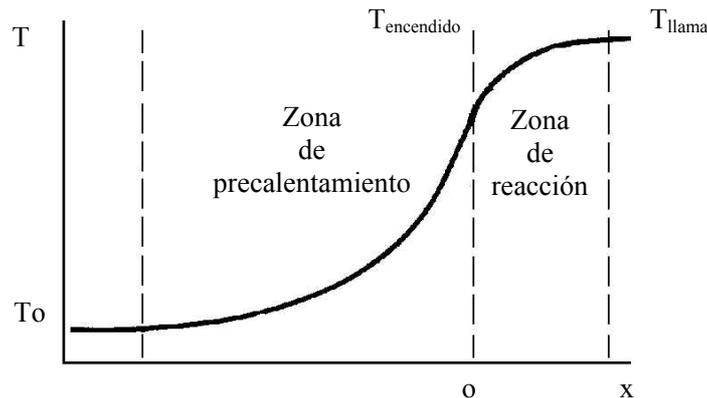
**Reacciones de oxidación.-** Son reacciones de combustión que se realizan en varias etapas y con formación de productos intermedios. Para la

mayoría de las reacciones esta secuencia de etapas no es bien conocida, y son altamente dependientes de  $p$ ,  $T$  y la concentración.

**Autoinflamación.-** Fenómeno que se presenta cuando la velocidad de desprendimiento de calor superara su velocidad de extracción.

**Límites de inflamación.-** Son la mínima y máxima concentración de combustible en aire para que la mezcla se autoinflame, por encima del superior no hay propagación de llama y por debajo del inferior hay extinción.

**Propagación de la llama.-** En el estudio de la combustión, la reacción química tiene lugar en una zona muy delgada denominada frente de llama (Fig. 1.3), la cual presenta dos zonas: de precalentamiento y de reacción.



**Fig 1.3.** Propagación de llama y características del frente de llama.

En la zona de precalentamiento se prepara la mezcla para poder iniciar el proceso de combustión una vez alcanzada la temperatura de encendido, las reacciones químicas son lentas y la pequeña cantidad de mezcla quemada hace que las temperaturas alcanzadas no sean muy elevadas. La existencia del frente de llama depende de los procesos de transmisión de calor y de difusión y para su estudio, el mismo puede considerarse fijo o móvil.

**Velocidad de combustión laminar.-** En procesos controlados empleando varias mezclas de combustibles con aire, se ha determinado que

el frente de llama se mueve a velocidades predecibles dependiendo de la riqueza de la mezcla, presión y temperatura, (ver Ec. 2 y Fig. 1.4).

$$U_L = \sqrt{\left(\frac{K}{\rho C_p}\right) \left(\frac{T_{ad} - T_{enc}}{T_{enc} - T_o}\right) \frac{d[C]}{dt}} \quad (2)$$

- Donde:  $U_L$  = velocidad de combustión laminar, cm/s.
- $K$  = conductividad térmica, kW/m-K.
- $\rho$  = densidad, kg/m<sup>3</sup>.
- $C_p$  = calor específico, kJ/kg-K.
- $T_{ad}$  = temperatura de llama adiabática, K.
- $T_{enc}$  = temperatura de encendido, K.
- $T_o$  = temperatura de la mezcla fresca, K.

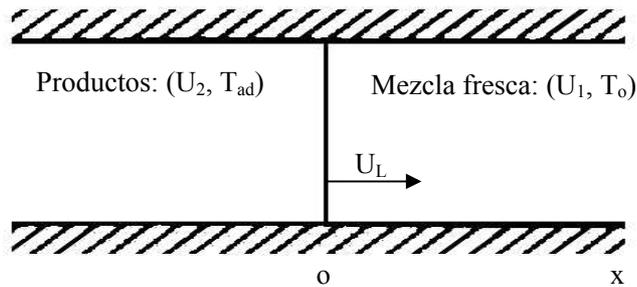
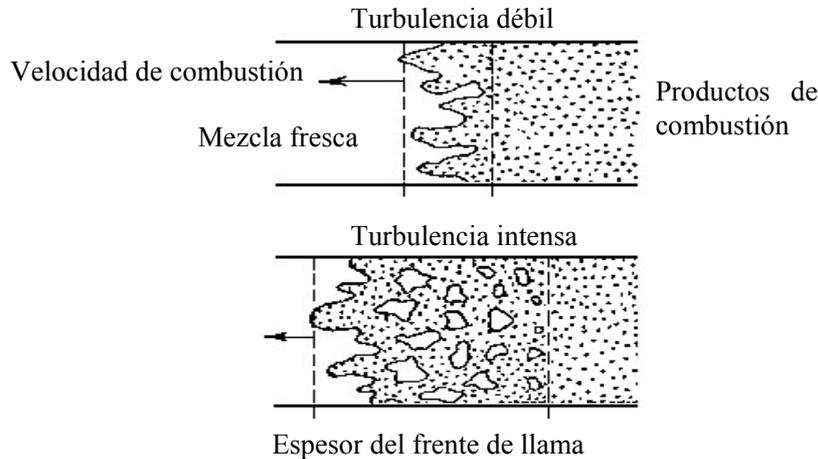


Fig 1.4. Modelo del frente de combustión laminar.

**Velocidad de combustión turbulenta.-** En MCIA para que los procesos de combustión ocurran a alta velocidad y permitan la ejecución del ciclo lo mas rápido posible, se necesitan diseños de cámaras de combustión y sistemas de admisión que generen alta turbulencia en la mezcla. Esto permite un mezclado más eficiente en tiempos más cortos y distorsiona el frente de llama aumentando su espesor y por lo tanto su área de quemado. El aumento del grado de turbulencia físicamente rompe el frente de llama en varios puntos de inflamación acelerando la velocidad del proceso.

Los modelos para el estudio de la velocidad de combustión en cámaras son complicados, sin embargo una forma de visualizar su efecto es considerando la influencia de la turbulencia como un termino que adiciona un incremento de velocidad a la denominada velocidad de combustión laminar. Este termino de turbulencia se determina con técnicas estadísticas



**Fig 1.5.** Frente de llama con características de turbulencia débil e intensa.

complejas que toman en consideración las características reales del flujo a través de la válvula de admisión e interior del cilindro y se expresa de manera genérica en la Ec. 3; algunas referencias bibliográficas (Heywood, 1988) tocan el tema con la profundidad requerida.

$$U_T \cong U_L + BU' \quad (3)$$

Donde:  $U_T$  = velocidad de combustión turbulenta, cm/s.

### 1.8 Propiedades de los combustibles

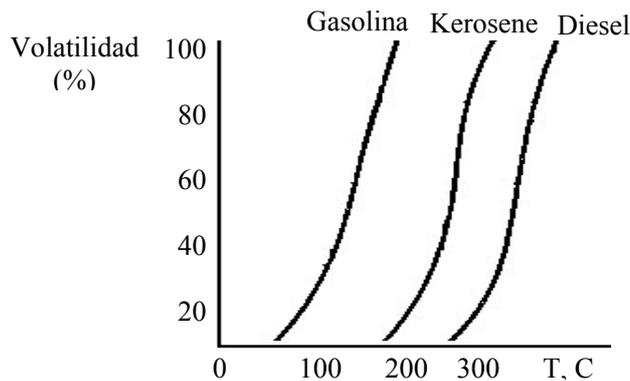
El tipo de motor plantea una serie de requisitos con referencia al tipo de combustible que debe utilizarse en cada caso. En MECH el proceso de formación de mezcla requiere de combustibles con facilidad de evaporación con la finalidad de formar mezclas homogéneas, sin embargo para el caso de MEC la exigencia al combustible es que asegure un atomizado muy fino pero que al mismo tiempo prolongue la vida útil de los componentes del sistema de inyección.

En forma general el combustible empleado debe cumplir con los siguientes requerimientos: garantizar un arranque rápido y seguro independientemente de la temperatura exterior, permitir el desarrollo del proceso de combustión con una formación pequeñísima de carbonilla, contribuir a la disminución del desgaste y corrosión del espejo del cilindro y

procurar el desarrollo de un proceso de combustión lo más completo posible y con la mínima expulsión de gases tóxicos.

El grupo de propiedades más importantes de los combustibles usados en MCIA son: volatilidad, resistencia a la detonación, retardo a la inflamación, viscosidad, densidad, temperatura de congelación, temperatura de inflamación, acidez, tensión superficial y contenido de cenizas.

**Volatilidad.-** Es la capacidad que tiene el combustible para vaporizarse, depende de la composición fraccionada, del calor de vaporización y de la tensión superficial. Mientras mayor es la temperatura ambiente mayor será la capacidad de evaporación del combustible; según se observa en la Fig. 1.6, se determinan diversos porcentajes de evaporación con el incremento de temperatura.



**Fig 1.6.** Porcentajes de volatilidad de combustibles usados en MCIA.

**Resistencia a la detonación.-** Para el caso de MECH mide la capacidad que tiene una gasolina para evitar condiciones de autoinflamación que ocasionan problemas de golpeteo en el motor. Usualmente este fenómeno de detonación se presenta en las zonas mas alejadas de la bujía debido a que los gases quemados comprimen la mezcla fresca delante de ellos ocasionando en la misma incrementos de temperatura que superan los valores de autoencendido del combustible, y de esta manera se forma otro foco de inflamación que avanza quemando rápidamente la mezcla fresca en esta zona. Algunas de las condiciones que favorecen la aparición de la detonación son: las malas condiciones de enfriamiento que ocasionen recalentamiento local, altas relaciones de compresión, combustibles de baja calidad, ángulo de avance de chispa muy adelantado, etc.

Para una gasolina la resistencia a la detonación se mide en un ensayo en el cual se queman muestras de gasolina estandarizada (Isooctano + nHeptano) y de la gasolina en estudio en un motor especial (MECH CFR). En este ensayo se determina un índice conocido como número de octano, NO, el cual indica que mientras mayor sea su valor mayor será la resistencia a la detonación de la gasolina ensayada. El empleo actual de MECH con altas relaciones de compresión a obligado emplear aditivos especiales como el Tetraetilo de Plomo en la gasolina, el cual tiene la propiedad de reducir los problemas de detonación.

**Retardo a la inflamación.-** Para el caso de MEC lo más importante es asegurar que una vez que el combustible es atomizado en el interior de la cámara de combustión, ocurra su autoencendido con gran facilidad. Esta capacidad del combustible diesel se mide como el intervalo de tiempo mínimo comprendido entre el instante de comienzo de la inyección del combustible y el instante en el que se produce la inflamación. Este corto período de tiempo depende de las condiciones de funcionamiento del motor y de las propiedades físico-químicas del combustible. Para su evaluación se utiliza el número de Cetano, NC, el cual se determina quemando un combustible diesel normalizado (Cetano +  $\alpha$ Metilnaftaleno) y el de prueba en un motor especial (MEC CFR). Combustibles cuyo NC es muy alto tienen un período de retardo a la inflamación muy corto y por lo tanto un proceso de combustión muy suave (rigidez de funcionamiento normal).

El empleo de MCI en condiciones severas de trabajo, sumado a la presencia de compuestos no deseables en el combustible, plantea otras exigencias sobre las propiedades que deben tener los combustibles; por ejemplo: para controlar el desgaste excesivo del espejo del cilindro y anillos del pistón, ocasionado por la presencia de azufre, se agregan aditivos químicos; igualmente se agregan aditivos como nitratos y peróxidos al combustible diesel para aumentar el NC y se agregan aditivos antifumígenos para evitar la formación excesiva de humos en los gases de escape.

### **1.9 Composición química del aire y del combustible**

En la Tabla 1 se indican los componentes que principalmente están presentes en el aire. Sin embargo en la mayoría de los cálculos que se hacen en MCI es suficientemente exacto considerar que está constituido por un 21% de  $O_2$  y un 79% de  $N_2$  que incluye el resto de gases; en este caso se usa la relación entre el número de moles de nitrógeno y el de oxígeno que se indica en la Ec. 4.

**Tabla 1.** Composición química del aire seco.

Gas	ppm (vol)	PM	Y <sub>i</sub>	Rel. Molar
O <sub>2</sub>	209500	31.998	0.2095	1.000
N <sub>2</sub>	780900	28.012	0.7905	3.773
Ar	9300	39.948		
CO <sub>2</sub>	300	44.009		
Aire	1000000	28.962	1.0000	4.773

$$\frac{M_{N_2}}{M_{O_2}} = \frac{1 - 0.2095}{0.2095} = 3.773 \tag{4}$$

Los combustibles comúnmente usados en MCI son gasolina y diesel, y muestras de compuestos de hidrocarburos obtenidos en la refinación del petróleo crudo. Los combustibles principalmente contienen carbono e hidrógeno, típicamente 86% de carbono y 14% de hidrógeno en peso; algunos combustibles diesel pueden contener hasta 1% de azufre. Entre otros combustibles están los alcoholes que contienen oxígeno y combustibles gaseosos como el gas natural (GN) y el gas licuado de petróleo (GLP).

**1.10 Relaciones combustible-aire**

**Relación combustible aire.-** Se representa como F/A y se define como la relación entre el consumo de combustible y aire en un proceso de combustión.

$$\frac{F}{A} = \frac{m_c}{m_a} = \frac{M_c}{M_a} \frac{PM_c}{PM_a} \tag{5}$$

Donde: mc y ma = el consumo de combustible y aire respectivamente.

**Tabla 2.** Valores promedio de relación combustible aire en MCI

Motor	F/A
MECH	0.056 - 0.083
MEC	0.014 - 0.056

**Relación combustible-aire teórica.-** Se refiere a la proporción de combustible y aire químicamente perfecta que permite un proceso de combustión completa. De esta manera la cantidad de oxígeno suministrada al proceso de combustión es suficiente para que la cantidad de carbono e hidrógeno contenidos en el combustible sean oxidados completamente, o sea transformados en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Dos casos particulares se tienen cuando se trabaja con mezclas combustible aire: mezclas con exceso de aire (mezclas pobres) y con exceso de combustible (mezclas ricas).

**Relación combustible-aire equivalente.-** También llamada estequiométrica o riqueza de la mezcla, se utiliza como parámetro de comparación de la riqueza o pobreza de la mezcla en los procesos de combustión debido a que es independiente de la composición de los productos, se define como:

$$\phi = \frac{F/A}{(F/A)_T} = \frac{mc/ma}{(mc/ma)_T} = \frac{Ma_T}{Ma} = \frac{1}{1+e} \quad (6)$$

A partir de la definición se tienen que dependiendo de la cantidad de combustible presente en la mezcla su valor puede ser: mayor, menor o igual que la unidad, lo que permite determinar si la combustión es completa o incompleta. La Tabla 3 muestra el resumen de dicha información.

**Tabla 3.** Riqueza de la mezcla y relación con el proceso de combustión

$\phi$	Mezcla combustible-aire	Combustión
< 1.0	Con exceso de aire	Completa
= 1.0	Teórica o estequiométrica	
> 1.0	Con exceso de combustible	Incompleta

### 1.11 Estequiometría de la combustión

Muestra la relación entre la composición de los reactantes y productos en base a la conservación de masa partiendo de una reacción química global de combustión.



Considerando el proceso de combustión teórico, en la Tabla 4 se presenta la información sobre los productos esperados en función de la

riqueza de la mezcla para el caso de combustión de un hidrocarburo. El modelo en estudio es llamado sistema CHON y para este caso está constituido por seis especies químicas.

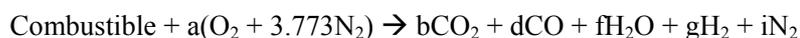
**Tabla 4.** Especies presentes en los gases de escape de MCI en función de la relación combustible aire equivalente: CHON de seis especies.

$\phi$	Productos de combustión
$< 1.0$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$
$= 1.0$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$
$> 1.0$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{CO}, \text{H}_2$

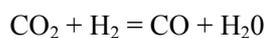
Los productos de la combustión para los casos de mezclas pobres y químicamente correctas (teóricas), se determinan mediante balance másico de los componentes en la ecuación química global de la combustión.

Según la información dada en la Tabla 4 la ecuación global de la combustión para los casos de mezcla rica muestra que se tienen 5 especies como productos, pero el balance másico solo permite plantear 4 ecuaciones, requiriéndose por lo tanto del empleo de una ecuación extra (ecuación de equilibrio). Para calcular la composición de los productos de combustión en MCI en el caso de emplear mezclas ricas la relación adicional que se emplea es la reacción de equilibrio agua-gas, la cual permite relacionar los moles de:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$ .

En este caso la combustión es incompleta y a diferencia de los casos de combustión completa, para su solución se requiere junto con la reacción de equilibrio conocer la temperatura a la cual las especies formadas se encuentran en equilibrio químico. Debido a que esta teoría se estudiará en el segundo capítulo, por ahora se plantearán la reacción global de combustión



y la ecuación de equilibrio agua-gas



Cuya constante de equilibrio químico,  $K$ , en función de la temperatura que relaciona los moles en equilibrio de productos presentes en la ecuación global de combustión se haya a partir de la Ec. 8:

$$\ln K_{(T)} = \frac{M_{H_2O} M_{CO}}{M_{CO_2} M_{H_2}} = 2.743 - \frac{1.761e3}{T} - \frac{1.611e6}{T^2} + \frac{0.2803e9}{T^3} \quad (8)$$

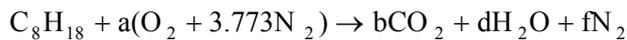
Cuando la presencia de azufre en el combustible es importante, en el balance másico de la ecuación global de la combustión debe considerarse la oxidación del mismo a  $SO_2$ . En la resolución de problemas en los cuales los procesos de combustión utilicen mezclas de gases combustibles se sigue el mismo procedimiento que en los casos anteriores.

El proceso real de combustión es muy complicado debido a que no es predecible y por que está afectado por problemas propios como: combustión incompleta, disociación del  $CO_2$  y  $H_2O$  a altas temperaturas, recombinación de componentes, duración del proceso, presencia de reacciones químicas intermedias y otros. Por lo tanto en los productos aparecen una gran cantidad de especies y un simple balance másico no es suficiente. Este tipo de reacciones químicas de combustión que involucran la presencia de otros componentes o donde se necesita determinar la composición elemental bajo condiciones dadas de presión y temperatura debe plantearse considerando la teoría del equilibrio químico y la cinemática de las reacciones químicas.

**Ejemplo 1.** Utilizando una reacción global de combustión determine la fracción molar de los gases de escape cuando se quema una mezcla de isooctano ( $C_8H_{18}$ ) y aire empleando la cantidad teórica de aire, ( $\phi = 1.0$ ).

Inicialmente se plantea la ecuación global de combustión y se realiza el balance másico de las cantidades de C, H, O y N.

Reacción global de combustión :



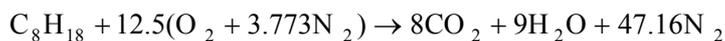
Balance másico

$$C \rightarrow b = 8$$

$$H \rightarrow d = 9$$

$$O \rightarrow a = (2b + d)/2 = 12.5$$

$$N \rightarrow f = 3.773a = 47.16$$

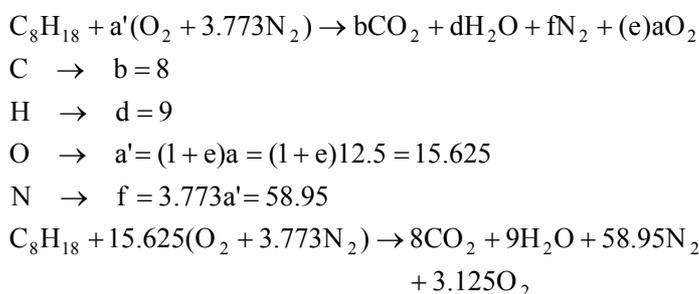


Fracción molar de los productos :

$$Y_{CO_2} = 12.47\%; \quad Y_{H_2O} = 14.03\%; \quad Y_{N_2} = 73.50\%$$

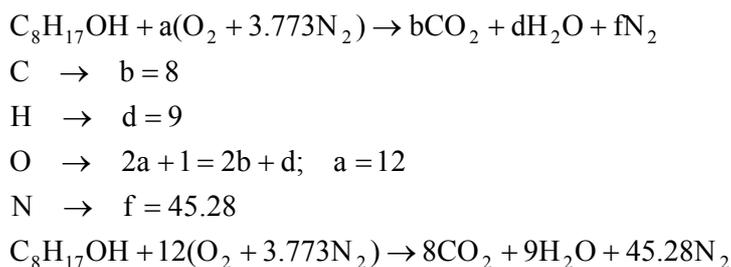
**Ejemplo 2.** Utilizando una reacción global de combustión determine la composición molar de los productos de la combustión para la combustión de una mezcla de isooctano con 25% del aire teórico ( $e = 0.25$ ).

Para las especies cuando la riqueza  $\phi < 1$  se usa la Tabla 4. Se debe tomar en cuenta que para el cálculo del requerimiento de aire se agrega el porcentaje de exceso de aire ( $e$ ) a la cantidad teórica para el combustible en estudio. Para este caso el nuevo requerimiento es 1.25 veces el teórico y el exceso de aire aparece formando parte del  $O_2$  y  $N_2$  en los productos.



**Ejemplo 3.** Determine la composición de los productos para la combustión del octanol ( $C_8H_{17}OH$ ) con su cantidad de aire teórico. Compare estos resultados con los obtenidos en el caso de la mezcla Isooctano-aire.

En el balance de masas se debe recordar que debido a que este combustible ya contiene un porcentaje de  $O_2$  en el cálculo definitivo esta cantidad no es necesario suministrarla con el aire.



Se observa que la cantidad teórica de aire calculada para este caso es 12 moles en lugar de 12.5 como en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 4.** El proceso de combustión en un MECH ocurre con exceso

de combustible, determine la fracción molar de los productos si se usa una mezcla isoctano-aire. Las condiciones de trabajo del motor indican que consume mezcla con riqueza  $\phi = 1.2$ . Considere una temperatura en la cámara de combustión de 2000 K.



$$C \rightarrow b + d = 8$$

$$H \rightarrow f + g = 9$$

$$\text{Moles de aire : } a = \frac{Ma_T}{\phi} = \frac{12.5}{1.2} = 10.42$$

$$O \rightarrow 2a = 2b + d + f; \quad 20.84 = 2b + d + f$$

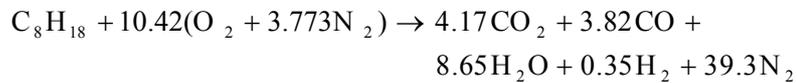
$$N \rightarrow i = 3.773a; \quad i = 39.30$$



$$\text{Cuya constante de equilibrio es : } K_{(T)} = \frac{M_{H_2O} M_{CO}}{M_{CO_2} M_{H_2}} = \frac{fd}{bg}$$

$$\ln K_{(T)} = 2.743 - \frac{1.761e3}{T} - \frac{1.611e6}{T^2} + \frac{0.2803e9}{T^3}$$

$$\text{En función de los } M_{H_2O} : 4.46 = \frac{f(f - 4.42)}{(12.42 - f)(9 - f)}; \quad f = 8.65$$



$$Y_{CO_2} = 7.41\%; \quad Y_{CO} = 6.77\%$$

$$Y_{H_2O} = 15.37\%; \quad Y_{H_2} = 0.62\%; \quad Y_{N_2} = 69.81\%$$

# *Capítulo 2*

## ***PRIMERA LEY Y SISTEMAS REACTIVOS***

---

- 2.1 Introducción
  - 2.2 Primera ley de la Termodinámica y reacciones químicas.
  - 2.3 Entalpía de formación.
  - 2.4 Poder calorífico del combustible.
  - 2.5 Eficiencia de la combustión.  
Ineficiencia de la combustión.
  - 2.6 Combustión adiabática.
-



## 2.1 Introducción

En el estudio del proceso de combustión en MCIA el determinar la concentración de las especies en la medida que el proceso se desarrolla, permite evaluar en una forma más precisa la evolución de las propiedades termodinámicas del fluido de trabajo. El empleo de la Primera Ley de la Termodinámica en sistemas donde las reacciones químicas son importantes permite calcular la cantidad de energía que se libera en el proceso.

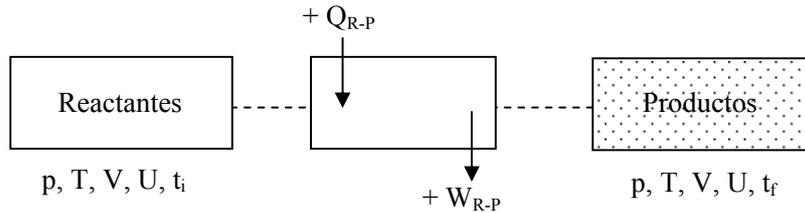
A partir de estos resultados se puede determinar las variables más importantes que caracterizan los procesos de combustión que ocurren en los motores de vehículos; por ejemplo, se puede calcular: la potencia producida, la cantidad de calor desprendido conocidas las temperaturas de inicio y fin del proceso, el poder calorífico desprendido por una mezcla combustible-aire, la máxima temperatura que se puede obtener en el ciclo de trabajo bajo condiciones dadas de presión, temperatura y relación combustible-aire, el efecto de la dilución con gases residuales sobre la máxima temperatura del proceso, etc.

La aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica en un determinado proceso de combustión solo requiere tener un modelo que permita determinar la composición de las especies en función de la temperatura y riqueza de la mezcla; sin embargo, la composición no permite obtener información detallada sobre las características de desarrollo del fenómeno de combustión, tales como: velocidad de propagación de la llama, efectos de turbulencia, formación de compuestos intermedios.

## 2.2 Primera Ley de la Termodinámica y reacciones químicas

Los procesos de combustión en la práctica son muy complicados; por esta razón las características de las reacciones químicas involucradas son solo conocidas para casos de combustibles simples tales como:  $H_2$  y  $CH_4$ . Para combustibles con estructuras más complejas el camino real a través del cual tienen lugar las transformaciones químicas no está completamente determinado. Sin embargo, para relacionar los estados inicial y final de las mezclas que participan en el proceso de combustión se puede emplear la Primera Ley de la Termodinámica en vista de que su aplicación no requiere que los detalles de los procesos sean conocidos.

La Primera Ley de la Termodinámica relaciona los cambios de energía interna o entalpía con el calor y el trabajo transferido. Para un sistema con masa,  $m$ , como el mostrado en la Fig. 2.1 donde se considera que están ocurriendo cambios en la composición de los reactantes a productos, la aplicación de la Primera Ley entre los estados inicial y final queda indicada por la Ec. 1.



**Fig 2.1.** Aplicación de la Primera Ley de La Termodinámica a un volumen de control entre dos estados definidos: inicial y final.

$$Q_{R-P} - W_{R-P} = U_P - U_R \quad (1)$$

Por convención se considera que el calor transferido al sistema y el trabajo realizado por el mismo son positivos. En forma general se pueden analizar dos tipos de procesos de combustión: a volumen constante y a presión constante. Para cada caso se conocen las condiciones de  $p$  y  $T$  al comienzo del proceso y se desea calcular la energía liberada cuando la combustión avanza y se reestablecen nuevos valores para  $p$  y  $T$ . Existe un caso particular que se analizará posteriormente, en el cual se desea calcular la cantidad de calor total liberado cuando las condiciones iniciales y finales del proceso son conocidas e iguales a las normalizadas,  $p_0$  y  $T_0$ , esta cantidad es conocida como poder calorífico del combustible.

Proceso de combustión a  $V = \text{const.}$

$$W_{R-P} = 0$$

$$Q_{R-P} = U_P - U_R = (\Delta U)_{V, T}$$

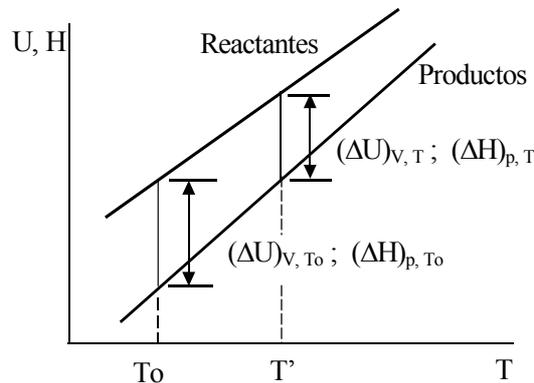
Proceso de combustión a  $p = \text{const.}$

$$W_{R-P} = \int_R^P p dV = p(V_P - V_R)$$

$$Q_{R-P} - p(V_P - V_R) = U_P - U_R$$

$$Q_{R-P} = H_P - H_R = (\Delta H)_{p, T} \quad (2)$$

La representación gráfica de estos cambios se presenta en la Fig. 2.2, en la misma se observa que el incremento de la energía interna ó de la entalpía con la temperatura no es igual para los reactantes y productos. La variación  $\Delta U$  ó  $\Delta H$  disminuye con el incremento de la temperatura porque el  $C_V$  ó  $C_p$  de los productos es mayor que el de los reactantes, o sea aumenta la liberación de energía de los productos.



**Fig 2.2.** Variación de la energía interna o entalpía de los reactantes y productos en función de la temperatura.

### 2.3 Entalpía de formación

La entalpía de formación,  $\Delta h_f$ , de un compuesto químico es el incremento de entalpía que se asocia con la reacción de formación de un mol de un compuesto dado a partir de sus elementos, asociado también con cada sustancia en su estado termodinámico normalizado a una temperatura dada. El estado normalizado corresponde al valor de la presión atmosférica y la temperatura de un estado de referencia, normalmente este estado de referencia corresponde a 1 atm. y 25°C. Algunos elementos como el  $N_2$  y  $O_2$  son muy estables en esta condición por lo que en su estado de referencia se les asigna una entalpía de formación igual a cero.

Los datos de entalpía de formación normalizadas para las especies más comunes que han sido tomados de varias referencias se presentan en el Anexo A1. En la Tabla A1 se muestra la información sobre la entalpía de formación de varios compuestos como agua, hidrocarburos y otros en condición normalizada. En las Tablas A3 aparece información sobre la diferencia de entalpía respecto a la normalizada para:  $N_2$ , N,  $O_2$ , O,  $CO_2$ , CO,  $H_2O$ , OH,  $H_2$ , H, NO, y  $NO_2$  en función de la temperatura. En este

grupo la entalpía de formación del  $N_2$ , N,  $O_2$ , y O en condiciones normalizadas es cero,  $\Delta h_f^\circ = 0$  kJ/kmol.

En la Tabla A1 se observe además que algunos valores de la entalpía de formación a las condiciones normalizadas son negativos, como en el caso del  $CO_2$  donde  $\Delta h_f^\circ = -393522$  kJ/kmol. Esto es debido a la característica exotérmica de la reacción química, en este caso la entalpía de formación del  $CO_2$  debe ser menor que la suma de las entalpías de formación del C y  $O_2$ .

Para evaluar la entalpía de los productos o reactantes es necesario conocer las condiciones de p y T del proceso en estudio. Para el cálculo de la entalpía en un estado diferente del normalizado se suma a la entalpía de formación en condiciones normalizadas,  $25^\circ C$  y 1 atm., el cambio de entalpía entre el estado a las nuevas condiciones especificadas, p y T, y el estado de referencia como se indica a continuación, Ec. 3.

Para condiciones correspondientes a las normalizadas:  $p_0$  y  $T_0$   
la entalpía para los productos y reactantes se calcula como:

$$H_{p,R}^\circ = \sum_i M_i ((\Delta h_f^\circ)_{p_0, T_0})_i \quad (3)$$

Para condiciones diferentes a las normalizadas:  $p \neq p_0$  y  $T \neq T_0$   
la entalpía para los productos y reactantes se calcula como:

$$H_{p,R}^\circ = \sum_i M_i ((\Delta h_f^\circ)_{p_0, T_0} + (\Delta h)_{p, T})_i$$

En la Ec. 3  $M_i$  es el número de moles de los reactantes y productos respectivamente. Para condiciones no normalizadas se debe tomar en cuenta la entalpía sensible de cada especie química participante.

En la Ec. 3 se ha considerado que el proceso de combustión se realiza a presión constante; en los casos de que el proceso de combustión sea a volumen constante es necesario calcular la energía interna de las especies según se indica a continuación, Ec. 4.

La diferencia de energía se calcula :

$$H = U + pV \rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (4)$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - (M_p - M_R)R_u \Delta T$$

**Ejemplo 1.** Un MECH trabaja con una mezcla gasolina-aire a 25 °C. El motor tiene un consumo de combustible de 3 g/s y desarrolla una potencia de salida de 50 kW. Un análisis de los productos expulsados realizado a 660 K muestra una composición en base seca de CO<sub>2</sub> = 11.4%, O<sub>2</sub> = 1.6% y CO = 2.9%. Determine la potencia transferida durante el paso del fluido de trabajo por el motor. Nota: El Δh<sub>f</sub><sup>o</sup> del C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> es -259280 kJ/kmol.

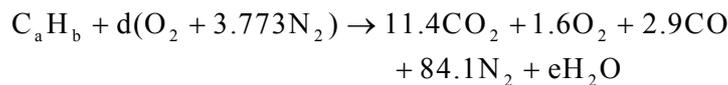
Se procede al balance de la ecuación global de combustión considerando que en el 100% de los gases secos se incluye el porcentaje de N<sub>2</sub>. Debido a que el combustible es un hidrocarburo no puede despreciarse la cantidad de agua formada, su porcentaje se determina mediante el balance.

Gases secos

$$100\% = \%CO_2 + \%O_2 + \%CO + \%N_2$$

$$100\% = 11.4\% + 1.6\% + 2.9\% + \%N_2 \quad \Rightarrow \quad \%N_2 = 84.1\%$$

Ecuación global de combustión



Mediante balance másico

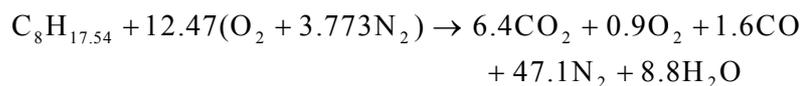
$$C \rightarrow a = 11.4 + 2.9 = 14.3$$

$$N \rightarrow 2(3.773)d = 2(84.1) \rightarrow d = 22.29$$

$$O \rightarrow 2d = 2(11.4) + 2(1.6) + 2.9 + e \rightarrow e = 15.68$$

$$H \rightarrow b = 2e = 31.36$$

$$\text{El combustible: } C_a H_b = C_{14.3} H_{31.36} = 1.7875 C_8 H_{17.54}$$



Se aplica la Primera Ley al sistema reactivo analizando el proceso se globalmente entre la entrada y la salida del motor, se toman los valores de entalpías de formación y entalpías sensibles de las Tablas A1, A3 y A7 de los Anexos en función de la temperatura o se calculan empleando los ajustes polinomiales (Tablas A6 y A8) para cada especie considerada.

Aplicando la Primera Ley de la Termodinámica

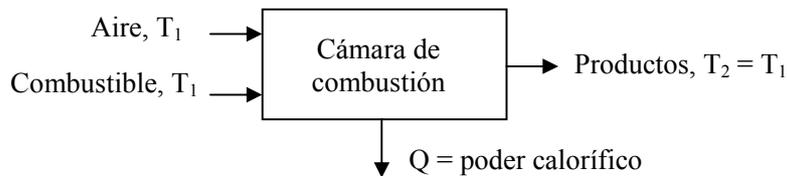
$$Q_{R-P} = \Delta H = H_P - H_R \quad \text{donde } H = \sum M_i (\Delta h_f^\circ + \Delta h)_i$$

$$\begin{aligned}
 H_p &= 6.4(-393522 + 15823)_{\text{CO}_2} + 0.9(0 + 11200)_{\text{O}_2} \\
 &\quad + 1.6(-110529 + 10789)_{\text{CO}} + 47.1(0 + 10749)_{\text{N}_2} \\
 &\quad + 8.8(-241827 + 12710)_{\text{H}_2\text{O}} \\
 H_p &= -406468.5 \text{ kJ} \\
 H_R &= (-259280 + 0)_{\text{C}_8\text{H}_{18}} + 12.47(0)_{\text{O}_2} + 47.1(0)_{\text{N}_2} \\
 H_R &= -259280 \text{ kJ} \\
 \Delta H &= \frac{-406468.5 - (-259280)}{(8(12) + 17.54(1))} \left( \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right) \frac{3}{1000} \left( \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right) = -100.5 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

#### 2.4 Poder calorífico de un combustible

Es la cantidad de calor desprendido bajo condiciones de combustión completa durante una reacción química a presión o a volumen constante en condiciones normalizadas de temperatura y presión, 25°C y 1 atmósfera. La combustión completa se asegura suministrando una cantidad suficiente de aire para que todo el carbono del combustible sea convertido en CO<sub>2</sub>, todo el hidrógeno en H<sub>2</sub>O y cualquier cantidad de azufre en SO<sub>2</sub>.

El poder calorífico también se puede definir como el calor que debe ser removido de los productos de un proceso de combustión completa con la finalidad de enfriarlos hasta la temperatura inicial de la mezcla combustible-aire.



**Fig 2.3.** Representación esquemática de la determinación del poder calorífico contenido en un combustible.

Experimentalmente el calor de combustión puede ser evaluado con gran precisión quemando una muestra conocida de combustible en presencia de oxígeno puro en un calorímetro calibrado. El calor de combustión será el producto del incremento de temperatura por la capacidad calorífica del calorímetro y su contenido. Estos calorímetros han sido diseñados para

determinar el calor de combustión con varios niveles de precisión empleando combustibles gaseosos, líquidos, y sólidos.

La presencia de agua, H<sub>2</sub>O, en los productos de combustión en estado líquido o gaseoso determina la existencia de dos valores para el calor de reacción y por lo tanto se definen dos tipos de poder calorífico. Poder calorífico superior del combustible, H<sub>s</sub>, el cual es usado cuando todo el agua formada en los productos se condensa, y el poder calorífico inferior del combustible, H<sub>i</sub>, cuando el agua formada permanece en fase de vapor. Desde el punto de vista práctico para el caso de la combustión en MCIA el poder calorífico inferior es el usado en los cálculos de potencia debido a que en estos dispositivos la temperatura a la que los gases de escape son expulsados está muy por encima de la temperatura del punto de rocío.

Proceso de combustión a  $p = \text{const.}$

$$H_s = H_i + \left( \frac{m_{H_2O}}{m_C} \right) h_{fg} \quad (5)$$

Proceso de combustión a  $V = \text{const.}$

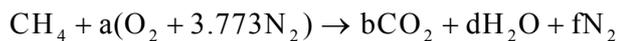
$$U_s = U_i + \left( \frac{m_{H_2O}}{m_C} \right) u_{fg}$$

La Tabla A7 de los anexos contienen información sobre el poder calorífico y otras propiedades para varios combustibles. La Ec. 5 permite calcular cualquiera de los poderes caloríficos conocido uno de ellos y la cantidad de agua formada por kilogramo de combustible.

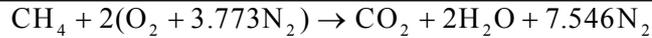
**Ejemplo 2.** En un proceso de combustión a presión constante se emplea metano (CH<sub>4</sub>) como combustible. Determine su poder calorífico superior.

Para el cálculo se deben tener presente tres requerimientos: el proceso inicia con reactantes a  $T_o = 300 \text{ K}$  y finaliza cuando los productos de combustión son enfriados a  $T_o$ , se trabaja con riqueza estequiométrica,  $\phi = 1.0$  y se debe tomar en cuenta la cantidad de energía liberada debida a la condensación del vapor de agua.

Reacción global de combustión:



$$\text{C} \rightarrow b = 1, \text{ H} \rightarrow d = 2, \text{ O} \rightarrow a = 2, \text{ N} \rightarrow f = 7.546$$



Cálculo de la cantidad de calor transferido

$$Q_{R-P} = (H_R - H_P)_{p_0, T_0}$$

$$H_R = (-74831)_{\text{CH}_4} + (0)_{\text{O}_2} + (0)_{\text{N}_2} = -74831$$

$$H_P = (-393546)_{\text{CO}_2} + 2(-285840)_{\text{H}_2\text{O}} + 7.546(0)_{\text{N}_2} = -965226$$

$$Q_{R-P} = \frac{-965226 - (-74831)}{12 + 4(1.008)} = -55538.6 \text{ KJ/Kg CH}_4$$

Poder calorífico superior del metano

$$H_s = 55538.6 \text{ KJ/Kg CH}_4$$

## 2.5 Eficiencia de la combustión

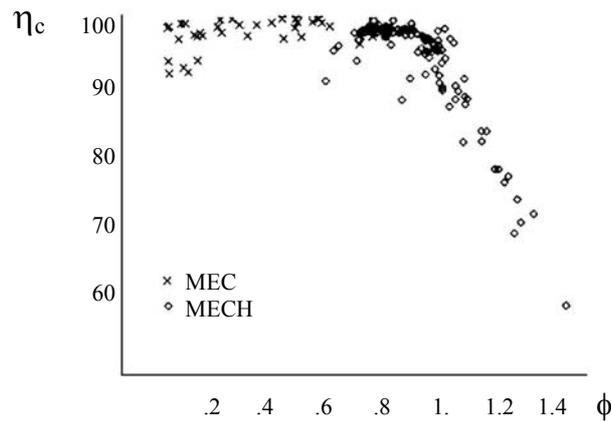
Durante el trabajo en el interior del cilindro del motor de combustión interna, independientemente de la riqueza o pobreza de la mezcla siempre estarán presentes en el escape productos tales como: CO, H<sub>2</sub>, HC y carbonilla, especies estas que indican que realmente el proceso de combustión es incompleto. La cantidad de estos componentes es pequeña cuando el motor trabaja con mezclas pobres, pero para los casos de combustión con mezclas ricas sus porcentajes son mayores debido a la insuficiencia de oxígeno, causando esto un mayor deterioro en el aprovechamiento de energía.

Es conocido que en la mayoría de los casos en función de la exigencia de potencia en los MECH los rangos de riqueza de la mezcla de trabajo son mayores que 1.0 respecto a los MEC, sin embargo los problemas inherentes del proceso de combustión en cualquiera de los dos motores tienden a favorecer condiciones que propician la formación de productos de combustión incompleta.

Por lo anterior se sabe que no toda la energía del combustible es aprovechada dentro de la cámara de combustión y es necesario determinar como se afecta el proceso de combustión, evaluando las pérdidas con un índice que mide la eficiencia de la combustión, ver Ec. 6. Para MECH funcionando con mezclas pobres esta eficiencia se estima en un rango del 95% al 98%, disminuyendo cuando la mezcla se enriquece; para el caso de los MEC este rendimiento normalmente está alrededor del 98% en vista de que por lo general estos motores funcionan siempre con mezclas combustible-aire empobrecidas, ver Fig. 2.4.

$$\eta_{\text{comb}} = \frac{(\Delta H)_{\text{Tamb}}}{m_c H_i} \quad (6)$$

$$(\Delta H)_{\text{Tamb}} = (H_P - H_R)_{\text{Tamb}}$$

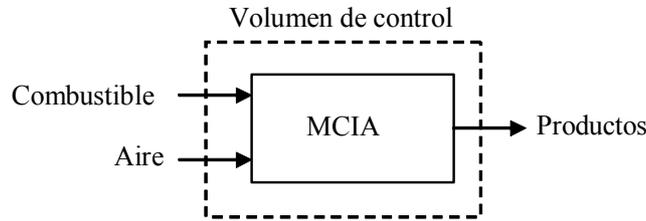


**Fig 2.4.** Eficiencia de la combustión en MCI vs. la riqueza de la mezcla.

Para MCI el proceso de combustión (ver Fig. 2.5) puede ser representado como un sistema abierto donde existe intercambio de calor y trabajo con sus alrededores. Se considera que la mezcla fresca esta formada por combustible y aire, los cuales entran en cierta proporción y constituyen a los reactantes. Una vez que ocurre el proceso de liberación de energía en el cilindro del motor, se expulsan a la atmósfera los gases quemados que constituyen los productos.

Tomando en cuenta el funcionamiento del MCI los trabajos experimentales muestran que existen una serie de parámetros que tienen influencia en el rendimiento de la combustión en función de la potencia que se desee obtener en el motor, entre los más importantes se citan: el ajuste de la riqueza de la mezcla, la relación de compresión, la variación de la carga, el ángulo de avance del encendido y las revoluciones del motor.

Los resultados experimentales revelan que durante el funcionamiento del motor el mayor efecto se debe a la variación de la riqueza de la mezcla aunque los otros factores pueden afectar el trabajo cuando ocurren cambios repentinos, por lo tanto  $\phi$  es el factor que tiene mas influencia sobre la variación del rendimiento de la combustión, según se observa en la Fig. 2.4.



**Fig 2.5.** Volumen de control de un sistema de combustión para MCI.

En la Fig. 2.4 se observa que la mayor variación del rendimiento de la combustión se presenta en MECH para funcionamientos con  $\phi > 1.0$ . El funcionamiento de ambos motores fuera de los límites convencionales de riqueza ocasiona grandes pérdidas por combustión incompleta. Por lo cual es probable que el trabajo del motor con mezclas sobre-empobrecidas o sobre-enriquecidas sea muy inestable y cause problemas como: dispersión cíclica de presión en MECH, formación elevada de compuestos contaminantes, aumento del consumo de combustible, funcionamiento inestable, etc.

A partir de la información dada en la Fig. 2.4 el rendimiento de la combustión puede evaluarse como una función de la riqueza mediante las siguientes expresiones:

Para valores de riqueza :  $0.5 \leq \phi \leq 1.0$

$$\eta_{\text{comb}} = 0.959 + 0.129 \phi - 0.121 \phi^2 \quad (7)$$

Para valores de riqueza :  $1.0 \leq \phi \leq 1.5$

$$\eta_{\text{comb}} = 2.594 - 2.173 \phi + 0.546 \phi^2$$

**Ineficiencia de la combustión.-** En MCI cuando se conoce la concentración de CO, H<sub>2</sub>, hidrocarburos sin quemar y partículas, la energía química arrastrada por estas especies representa la ineficacia del proceso que puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

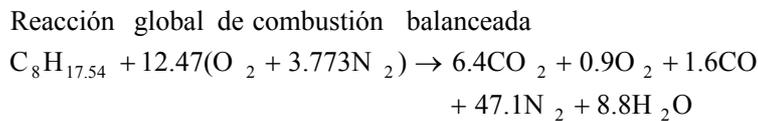
$$1 - \eta_{\text{comb}} = \frac{\sum_i x_i (H_i)_i}{\frac{1}{1 + (F/A)^{-1}} (H_i)_{\text{comb}}} \quad (8)$$

Las fracciones másicas se determinan a partir del balance de la ecuación de combustión y de los siguientes poderes caloríficos inferiores

sugeridos para las especies:  $(Hi)_{CO} = 10.1 \text{ MJ/kg}$ ,  $(Hi)_{H_2} = 120.0 \text{ MJ/kg}$ ,  
 $(Hi)_{HC} = (Hi)_{COMBUSTIBLE}$ ,  $(Hi)_{PARTICULAS} = (Hi)_C = 32.8 \text{ MJ/kg}$ .

**Ejemplo 3.** A partir de la información dada en el Ejemplo 1 calcule usando la ecuación 8 la eficiencia con la que se realizó dicho proceso de combustión.

Con la ecuación balanceada se determinan la relación combustible-aire y las fracciones másicas de las especies químicas involucradas.



Cálculo de la relación F/A

$$F/A = \frac{mc}{ma} = \frac{(8(12) + 1.008(17.54))}{12.47(32 + 3.773(28.013))} = 0.0662; \quad (\phi = 0.99)$$

Cálculo de la fracción másica de CO

$$X_{CO} = \frac{m_{CO}}{m_T} = \frac{1.6(28)}{1833.2} = 0.0244$$

Cálculo de la eficiencia de la combustión

$$\eta = 1 - \frac{0.0244(101.00)}{\frac{1}{1 + (0.0662)^{-1}}(44500)} = 0.9108; \quad (91.08\%)$$

## 2.6 Combustión adiabática

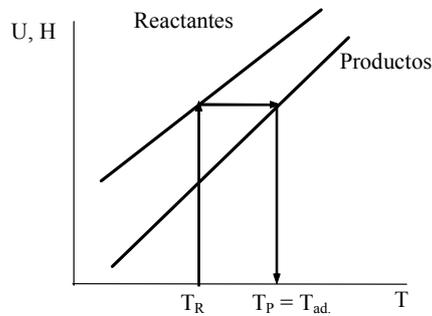
Si en un proceso de combustión toda la energía desprendida se aprovecha para aumentar la energía interna del fluido de trabajo, sin que se presenten fenómenos de disociación ni procesos de combustión incompleta se dice que el proceso de combustión es adiabático. Este proceso idealizado ocurre sin pérdidas de calor y por lo tanto se obtienen valores de temperatura muy elevados que permiten definir el concepto de temperatura de llama adiabática.

Aplicaciones especiales de procesos de combustión emplean algún tipo de combustible y donde los reactantes se suministran a cierta presión y temperatura pueden requerir que los gases quemados alcancen temperaturas de llama muy elevadas, como es el caso de los equipos de oxicorte. Sin embargo existen casos donde la temperatura de llama debe estar entre ciertos

límites por que las exigencias metalúrgicas del material lo requieren, por ejemplo durante procesos de expansión en los álabes de turbinas de gas; en estos casos la temperatura de la llama normalmente se controla usando mezclas combustible-aire pobres. Desde el punto de vista real todo proceso de combustión genera pérdidas de calor, las cuales influyen en el valor de la temperatura final de los productos de combustión. Con la aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica a este tipo de procesos se determinan sus características mas importantes: calor intercambiado, propiedades, etc. Adicionalmente para el caso de MCIA se pueden hacer estudios teóricos de los casos particulares de combustión: a volumen y presión constante.

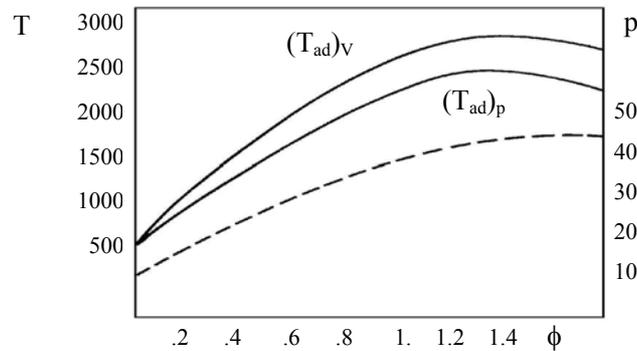
Las Ecs. 9 muestran la aplicación de la Primera Ley de la Termodinámica para el caso de un proceso de combustión adiabática; una representación gráfica del mismo se observa en el diagrama de la Fig. 2.6.

$$\begin{aligned}
 &\text{Proceso de combustión a } V = \text{const.} \\
 &Q_{R-P} = 0, \quad W_{R-P} = 0 \\
 &U_P - U_R = 0 \quad \rightarrow \quad U_P = U_R \\
 &\text{Proceso de combustión a } p = \text{const.} \\
 &Q_{R-P} = 0 \\
 &H_P - H_R = 0 \quad \rightarrow \quad H_P = H_R
 \end{aligned} \tag{9}$$



**Fig 2.6.** Cálculo de la temperatura de llama adiabática .

En la Fig. 2.7 se observa la variación de la temperatura de llama adiabática obtenida mediante simulación para una mezcla de isoctano-aire para los casos de combustión tanto a volumen como a presión constante en dependencia del cambio de la riqueza de la mezcla. Las máximas temperaturas de llama se encuentran para ambos casos de combustión en la



**Fig 2.7.** Temperatura de llama adiabática para procesos de combustión a V y p constantes.

zona correspondiente a mezclas ligeramente enriquecidas, observándose que a ambos lados la temperatura disminuye debido a dificultades en la propagación de la llama bien sea debido al empleo de mezclas muy pobres o muy ricas.

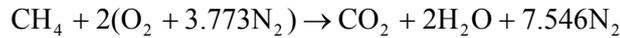
La temperatura de llama adiabática es mayor para el caso de combustión a volumen constante debido a que durante la combustión la presión es mayor y se tienen menos pérdidas debido a disociación.

**Ejemplo 4.** Una mezcla  $\text{CH}_4$ -aire entra a un quemador a 1 atm y  $25^\circ\text{C}$ . Determine la temperatura de llama adiabática considerando que el proceso de combustión en el quemador ocurre a  $p = \text{constante}$ . Estudie los siguientes casos de combustión: a) Con mezcla teórica y b) Con 20% de exceso de aire.

Primero se plantea la Primera Ley de la Termodinámica para el sistema reactivo considerando que no hay pérdidas de calor. Puesto que se conoce el valor de la temperatura inicial de los reactantes, esto permite calcular su entalpía.

Bajo la consideración de estado estable se igualan ambos lados de la ecuación y se supone una temperatura para los productos hasta que la entalpía de los reactantes y de los productos sea la misma. Para el caso de combustión con mezcla pobre la ecuación global de combustión debe mostrar la cantidad extra de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  participantes.

a) La ecuación global de combustión balanceada para  $\phi = 1.0$



$$Q_{p-R} = H_p - H_R$$

$$H_R = 2[\Delta h_f^\circ + \Delta h]_{\text{O}_2} + 7.546[\Delta h_f^\circ + \Delta h]_{\text{N}_2} + [\Delta h_f^\circ]_{\text{CH}_4}$$

$$H_R = -74831 \text{KJ/Kmol}$$

$$H_p = [\Delta h_f^\circ + \Delta h]_{\text{CO}_2} + 2[\Delta h_f^\circ + \Delta h]_{\text{H}_2\text{O}} + 7.54[\Delta h_f^\circ + \Delta h]_{\text{N}_2}$$

$$H_p = [-393546 + \Delta h]_{\text{CO}_2} + 2[-241845 + \Delta h]_{\text{H}_2\text{O}} + 7.546[\Delta h]_{\text{N}_2}$$

Si  $Q = 0$  y el flujo es estable:  $H_p = H_R$

Se supone una  $T_i$  y luego se comienza a iterar

$$T_i = 2300\text{K}$$

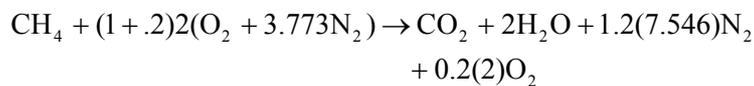
$$H_p = -85154.6\text{KJ} < H_R = -74831\text{KJ}$$

$$T_i = 2400\text{K}$$

$$H_p = -40862.8\text{KJ} > H_R = -74831\text{KJ}$$

Mediante interpolación se obtiene una  $T_{ad.} = 2323.3^\circ\text{K}$

b) El proceso de combustión usando un 20% de exceso de aire



Procediendo de forma similar se obtiene una  $T_{ad.} = 2066.0^\circ\text{K}$

**Ejemplo 5.** Si el proceso de combustión en un MECH de AN ocurre a  $V$  constante y en forma adiabática calcule la cantidad de calor desprendido cuando el motor esta trabajando a 2500 rpm consumiendo mezcla con riqueza  $\phi = 1.0$ . El motor tiene una  $r_C = 8.6$  y se puede estimar un exponente politrópico promedio durante la compresión de 1.3. Nota: utilice el modelo polinomial dado en los anexos para el cálculo de las propiedades termodinámicas de las especies.

Inicialmente es necesario determinar las condiciones iniciales del proceso de combustión a partir de los datos del sitio de trabajo y dimensiones del motor. En este problema las condiciones iniciales son diferentes de las normalizadas, y a diferencia de los problemas anteriores donde las condiciones iniciales coincidían con las normalizadas y por lo

tanto en el cálculo de la energía de los reactantes no existía contribución por parte del O<sub>2</sub> ni del N<sub>2</sub>.

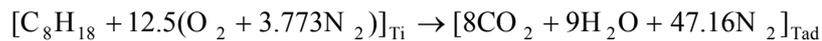
Determinación de la T<sub>inicial</sub> del proceso

AN: (p<sub>o</sub> = 100 kPa, T<sub>o</sub> = 300 K)

$$T_i = T_o(r_c^{\gamma-1}) = 300(8.6^{0.3}) = 572.1 \text{ K}$$

Para hallar la temperatura final del proceso es necesario considerar que al no existir pérdidas de calor la temperatura final debe ser la temperatura de llama adiabática, por lo cual se procede en forma similar al caso del Ejemplo 3. En vista de que el procedimiento de cálculo es conocido se tomó directamente el valor de temperatura de llama de la Tabla A7 del Anexo considerando a la gasolina como octano: T<sub>adiabática</sub> = 2275.0 K.

Reacción global de combustión balanceada :



Las funciones polinómicas según tablas anexas en función de T son:

Para el combustible, (Tabla A8):

$$\theta = \frac{T}{1000}$$

$$\bar{h}_{comb}^o = 4184(a_1\theta + a_2 \frac{\theta^2}{2} + a_3 \frac{\theta^3}{3} + a_4 \frac{\theta^4}{4} - a_5\theta^{-1} + a_6)$$

Para las especies químicas, (Tabla A6):

$$\frac{\bar{h}_i^o}{R_u T} = a_1 + a_2 \frac{T}{2} + a_3 \frac{T^2}{3} + a_4 \frac{T^3}{4} + a_5 \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

Aplicando la Primera Ley de la Termodinámica (Ec. 4) considerando que la variación del volumen en las cercanías del PMS es muy pequeña durante el proceso de combustión, se obtienen los siguientes resultados:

Para el calor producido durante la combustión:

$$Q_{R-P} = U_P - U_R$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - (M_P R_u T_P - M_R R_u T_R)$$

$$\Delta U = \Delta H - R_u \Delta M \Delta T$$

---

Usando la expresión matemática para cada especie:

$$H_R = (-154626.6)_{C_8H_{18}} + 12.5(8363.0)_{O_2} + 47.16(8068.59)_{N_2}$$

$$H_R = 330425.60 \text{ kJ}$$

$$H_P = 8(-285391.26)_{CO_2} + 9(-154732.55)_{H_2O} + 47.16(66084.63)_{N_2}$$

$$H_P = -559171.88 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -889597.48 \text{ kJ}$$

De la ecuación global de combustión balanceada se tiene:

$$\Delta M = 64.16 - 60.66 = 3.5 \text{ kmol}$$

$$Q_{R-P} = -889597.48 - 3.5(8.314)(2275 - 572.1)$$

$$Q_{R-P} = -939150.17 \text{ kJ}$$

El calor intercambiado /Kg de combustible:

$$Q_{R-P} = -8238.16 \text{ kJ/kg } C_8H_{18}$$

# *Capítulo 3*

## *EQUILIBRIO QUIMICO*

---

- 3.1 Introducción
  - 3.2 Requerimientos para que exista equilibrio
  - 3.3 Criterio de equilibrio químico
  - 3.4 Determinación de la constante de equilibrio químico
  - 3.5 Composición de los gases de escape
  - 3.6 Análisis de los productos de combustión
-



### 3.1 Introducción

Para obtener valores más precisos de la concentración y formación de determinadas especies es necesario recurrir a modelos mejor adaptados para manejar un número mayor de ecuaciones considerando aspectos reales, que de esta manera tomen en cuenta en los procesos, el efecto que tienen las altas temperaturas en la disociación y reasociación de las especies.

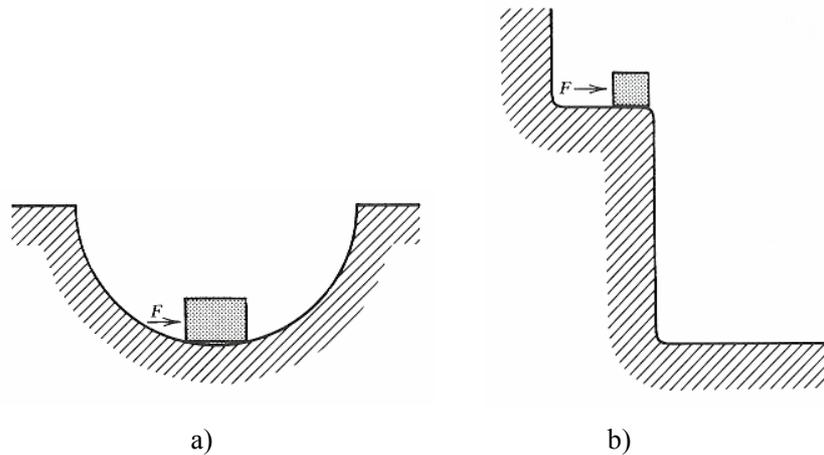
La investigación de la ocurrencia de reacciones químicas a altas temperaturas aunada a la capacidad de las mismas para realizarse en ambas direcciones permite aplicar la teoría del equilibrio químico considerando la dependencia que tienen las especies químicas para ir apareciendo en la medida que la combustión va ocurriendo. Teóricamente los modelos predicen que el aumento de temperatura y empleo de mezclas ricas acelera el proceso de formación de especies haciéndolo más complejo y difícil de analizar. Similarmente los modelos indican que cuando la temperatura del proceso disminuye la concentración de las especies igualmente desciende.

Estudios reales sobre la composición de los gases de escape de MCI A revelan que una gran cantidad de compuestos contaminantes son expulsados a la atmósfera, y la teoría del equilibrio químico como herramienta permite cuantificar su presencia si se conocen las condiciones de presión y temperatura en un instante dado. Sin embargo también es importante considerar que durante la combustión en MCI A la formación y desaparición de muchas de estas especies, como por ejemplo los óxidos de nitrógeno, puede verse afectada por la disminución de temperatura y la teoría de equilibrio químico empleada para su estudio deja de ser válida. Por lo tanto cuando el objetivo consiste en hacer análisis de contaminación se debe recurrir a técnicas más confiables.

### 3.2 Requerimientos para que exista equilibrio

En la Fig. 3.1 se muestran dos bloques en equilibrio, en el primer caso se observa claramente que si la fricción es mínima al aplicar la fuerza  $F$  al bloque, éste regresará a su posición inicial de reposo; en el segundo caso si la fuerza  $F$  vence la fricción hará que el bloque caiga definitivamente.

Para que un sistema esté en equilibrio se postula que no debe existir la posibilidad para que el mismo realice ningún trabajo cuando éste se



**Fig 3.1.** Sistemas en equilibrio: a) estable, b) inestable.

encuentre aislado de sus alrededores. Desde el punto de vista práctico para entender mejor esta idea se procede a considerar la posibilidad de que se haga trabajo debido a algún tipo de interacción entre dos partes del mismo sistema.

Si se toman dos subsistemas y entre ellos se coloca un dispositivo por ejemplo un motor de combustión interna los requerimientos para que el MCI no realice ningún tipo de trabajo deberán ser: que ambos subsistemas estén a la misma temperatura y que no existen fuerzas mecánicas desbalanceadas entre los mismos.

Empleando un razonamiento general que se no solo se aplique a sistemas simples compresible sino también a aquellos que puedan llevar a cabo reacciones químicas se empleará la función de Gibbs, la cual es una propiedad importante que permite definir el criterio para equilibrio.

La función de Gibbs se aplica a un sistema que llevan a cabo una reacción química y en el mismo la presión y temperatura están en equilibrio con los alrededores. Se define como una propiedad termodinámica identificada con el símbolo  $G = H - TS$ .

Para un proceso en estado estable y flujo estable que se esté llevando a lugar bajo condiciones de equilibrio térmico se obtiene a partir de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica la siguiente relación matemática:

$$\begin{aligned}
 \dot{Q}_{cv} + \dot{m}_i \left( h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) &= \dot{m}_s \left( h_s + \frac{V_s^2}{2} + gZ_s \right) + \dot{W}_{cv} \\
 \dot{m} (s_e - s_i) &= \frac{\dot{Q}_{cv}}{T} \\
 \dot{W}_{rev} &= \dot{m}_i \left( h_i - T_i s_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) - \dot{m}_e \left( h_s - T_e s_e + \frac{V_s^2}{2} + gZ_s \right) \\
 \dot{W}_{rev} &= \dot{m}_i \left( g_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) - \dot{m}_e \left( g_e + \frac{V_s^2}{2} + gZ_s \right)
 \end{aligned} \tag{1}$$

Si al aplicar la Ec. 1 a un proceso en particular se considera la posibilidad de tener temperatura constante, con una diferencia de cotas despreciable y la idea de que el fluido puede sufrir cambios en la composición y en la presión pero sin que ocurra combustión, el trabajo que se puede realizar es cero.

De lo anterior se deduce el criterio general de equilibrio para sistemas simples compresibles en los que se puede llevar a cabo alguna reacción química que establece lo siguiente:

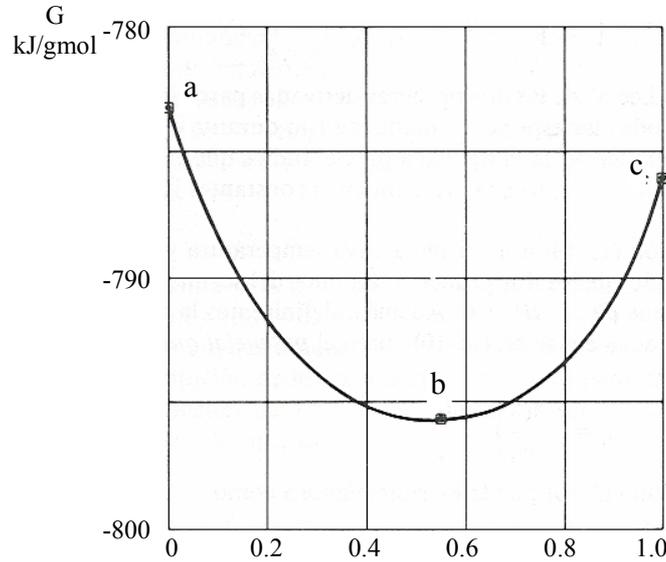
$$dG_{T,p} = 0 \tag{2}$$

### 3.3 Criterio de equilibrio químico

Para reacciones químicas el criterio de equilibrio químico se alcanza cuando la función de Gibbs es mínima, ver Fig. 3.2. Para un sistema cerrado donde no hay formas de intercambio de trabajo se tiene:

$$\begin{aligned}
 dG_{T,p} &\leq 0 \\
 dG_{T,p,M} &< 0 \text{ proceso espontáneo} \\
 dG_{T,p,M} &= 0 \text{ proceso reversible} \\
 dG_{T,p,M} &> 0 \text{ proceso irreal}
 \end{aligned} \tag{3}$$

En el caso de una reacción química bajo ciertas condiciones constantes de p y T la condición de equilibrio químico indica que la transformación de reactantes en productos y viceversa sucede a velocidad constante, mostrando una producción y remoción de las especies químicas en la misma proporción ó relación. Esta relación se expresa según la Ec. 4, la cual muestra por ejemplo que la formación de la especie A está ocurriendo



**Fig 3.2.** Función de Gibbs para la reacción de una mezcla de CO y H<sub>2</sub>O a 1000 K,  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

debido al consumo o desaparición de la especie C.

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} \quad (4)$$

Si se aplica el concepto dado en la Ec. 4 para el caso de una mezcla de gases, por ejemplo: CO<sub>2</sub>, CO, y O<sub>2</sub>, para la cual el equilibrio químico se establezca a una T dada y se exprese según la Ec. 5 se tiene que la reacción de disociación de 1 mol de CO<sub>2</sub> en 1 mol de CO y 0.5 moles de O<sub>2</sub> ocurrirá a la misma velocidad que la reacción de recombinación de 1 mol de CO y 0.5 moles de O<sub>2</sub> para formar de nuevo 1 mol de CO<sub>2</sub>.



Nuevamente con la finalidad de enfatizar la idea sobre lo que significa el criterio de equilibrio químico se plantea utilizar el concepto de entalpía junto con la Primera Ley de la Termodinámica:

$$\begin{aligned} H &= U + pV, \quad \text{al derivar} \\ dH &= dU + Vdp + pdV \end{aligned} \quad (6)$$

Para un proceso a  $V$  y  $p$  constante y mediante aplicación de los conceptos de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica resulta:

$$\begin{aligned} dH &= dU, \quad \text{por lo tanto} \\ \text{donde: } \delta Q &= dH = dU \end{aligned} \quad (7)$$

Empleando la relación de Gibbs, aplicada a un proceso isotérmico y usando nuevamente la Segunda Ley de la Termodinámica se obtiene:

$$\begin{aligned} G &= H-TS, \text{ derivando, } dG = dH-TdS-SdT \\ \text{si } \delta Q &\leq TdS, \text{ entonces } dH-TdS \leq 0 \\ \text{para cambios finitos: } \Delta H-T\Delta S &= \Delta G \leq 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Con lo que a partir de la relación de Gibbs se concluye que las reacciones a  $T$  y  $p$  constante solo pueden ocurrir si el cambio  $\Delta G$  es menor ó igual que cero según se expresa en la Ec. 9:

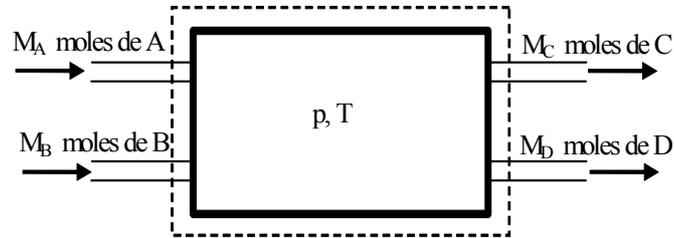
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_p - \Delta G_R \leq 0 \\ (\Delta G)_{T,p} &= 0 \text{ si existe equilibrio} \end{aligned} \quad (9)$$

### 3.4 Determinación de la constante de equilibrio químico

A continuación se muestra un procedimiento que permite determinar la constante de equilibrio  $K_{eq}$  cuando interviene una reacción química, se hace uso de los conceptos básicos de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica, así como también de la expresión de entropía para gases ideales.

Como modelo de ayuda el proceso de combustión se supone que ocurre en una cámara en condiciones de flujo estable y se representa en la Fig. 3.3, se considera la participación de cuatro especies químicas: A, B, C y D, las especies químicas A y B desaparecen en la misma proporción o razón en que las especies C y D se forman y además las reacciones pueden ocurrir en ambas direcciones.

Adicionalmente se considera que el proceso de combustión ocurre a  $p$  constante (1 atm.) y la cámara de combustión se encuentra aislada térmicamente con la finalidad de mantener la temperatura constante.



**Fig 3.3.** Cámara de combustión trabajando a presión constante con formación y desaparición de especies en equilibrio térmico

A partir de la siguiente reacción química



Usando el cambio de entropía para un gas ideal

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV, \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp, \quad pv = RT$$

Para un proceso a  $p = \text{const.}$  resulta

$$\int_{S_{i,T}^\circ}^{S_{i,T}} dS = - \int_{p_o}^{p_i} R \frac{dp}{p}, \quad S_{i,T} = S_{i,T}^\circ - R \ln \left( \frac{p_i}{p_o} \right) \quad (9)$$

$$G_i = H_i - T S_{i,T} = H_i - T \left[ S_{i,T}^\circ - R \ln \left( \frac{p_i}{p_o} \right) \right]$$

$$\text{de donde se obtiene que } G_i = G_i^\circ + M_i R_u T \ln \left( \frac{p_i}{p_o} \right)$$

Para la ecuación química en consideración al aplicar la definición obtenida para la función de Gibbs se puede determinar una expresión general que permite calcular la constante de equilibrio químico. La idea básica consiste inicialmente en la aplicación de la definición a cada una de las especies químicas que participan en la reacción.

de esta manera para la especie A resulta:

$$G_A = G_A^\circ + M_A R_u T \ln \left( \frac{p_A}{p_o} \right)$$

En forma similar aplicándola a la reacción química general, se obtiene la siguiente definición para la constante de equilibrio:



de igual manera para toda la reacción

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) + R_u T \ln \frac{p_C^{M_C} p_D^{M_D}}{p_A^{M_A} p_B^{M_B}} p_o^{M_C + M_D - M_A - M_B}$$

por ser  $p_i$  la presión parcial y  $p_T$  la presión total de la mezcla,

$$\text{usando la relación } \frac{p_i}{p_T} = \frac{M_i}{M_T} = Y_i \rightarrow p_i = p_T Y_i \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_u T \ln \frac{Y_C^{M_C} Y_D^{M_D}}{Y_A^{M_A} Y_B^{M_B}} \left( \frac{p_T}{p_o} \right)^{M_C + M_D - M_A - M_B}$$

por definición si  $\Delta G = 0 \Rightarrow -\Delta G^\circ = R_u T \ln(K_{eq})$

$$\text{resultando que: } K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{R_u T}\right) = \frac{Y_C^{M_C} Y_D^{M_D}}{Y_A^{M_A} Y_B^{M_B}} \left( \frac{p_T}{p_o} \right)^{M_C + M_D - M_A - M_B}$$

En esta definición:

Los  $M_i$  se obtienen utilizando ecuaciones de equilibrio químico.

Las  $Y_i$  se obtienen a partir de la ecuación general de combustión.

Cuando bajo ciertas condiciones  $p_T = p_o$  entonces  $K_{eq} = K_{eq}(T)$ .

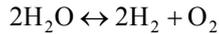
Aplicando la definición de la función de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , a una reacción química se concluye que si la diferencia  $\Delta G$  es positiva la reacción química será lenta favoreciendo a la formación de reactantes, la constante de equilibrio  $K_{eq}$  será negativa y se dice que la reacción absorbe energía; por el contrario si esta diferencia resulta negativa se tendrá una reacción química muy rápida favoreciéndose la formación de productos, la constante de equilibrio  $K_{eq}$  será positiva y se producirá liberación de energía.

A continuación se presentan algunos ejemplos de aplicación para determinar la constante de equilibrio, considerando la presión de referencia de 1 atm. Los valores para  $K_{eq}$  en función de la temperatura para las reacciones químicas más conocidas aparecen tabulados en las Tablas A9 y A10 de los anexos.

**Ejemplo 1.** A partir de la ecuación 10 desarrollada para la constante de equilibrio químico determine la expresión para el cálculo de la constante de equilibrio para la reacción de formación del agua que se indica a

continuación:  $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Realice el cálculo para los siguientes casos: a)  $p_T = p_o$  b)  $p_T = 2p_o$ .

Utilizando la reacción de equilibrio para el agua :



$$\text{por definición: } K_{eq} = \frac{Y_C^{M_C} Y_D^{M_D}}{Y_A^{M_A} Y_B^{M_B}} \left( \frac{p_T}{p_o} \right)^{M_C + M_D - M_A - M_B}$$

$$\text{entonces se tiene: } (K_{eq})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Y_{\text{H}_2}^{M_{\text{H}_2}} Y_{\text{O}_2}^{M_{\text{O}_2}}}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \left( \frac{p_T}{p_o} \right)^{M_{\text{H}_2} + M_{\text{O}_2} - M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{por lo tanto: a) } (K_{eq})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Y_{\text{H}_2}^2 Y_{\text{O}_2}}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{b) } (K_{eq})_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \frac{Y_{\text{H}_2}^2 Y_{\text{O}_2}}{Y_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

**Ejemplo 2.** Un MECH trabaja consume mezcla  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ -aire con riqueza  $\phi = 1.2$ , determine la composición de los productos cuando en la cámara de combustión se tenga una  $T_{\text{equilibrio}} = 1600 \text{ K}$  y  $p = 100 \text{ kPa}$ .

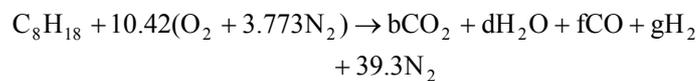
Es importante tomar en cuenta que para la solución de estos problemas se debe considerar que existe un grupo de especies químicas en condición de equilibrio químico a una  $T$  especificada pero el conocimiento de cuales especies son las que participan, es pertinencia de la ingeniería química.

Por lo tanto como práctica común para casos de mezclas ricas, se utiliza el equilibrio entre las siguientes especies:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , y  $\text{H}_2$ , para determinar la composición de los gases quemados.

La ecuación de la combustión para mezcla  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ - aire con  $\phi = 1.2$  es:



$$\text{la relacion } \frac{M_{\text{at}}}{\phi} = \frac{12.5}{1.2} \Rightarrow a = 10.42 \therefore i = 39.3$$



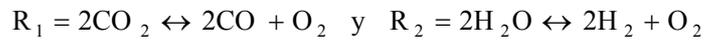
No se conocen las cantidades de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  por esta razón se procede inicialmente a realizar un balance másico entre las cantidades de Carbono, Hidrógeno, Oxígeno y Nitrógeno.

$$C \rightarrow 8 = b + f$$

$$H \rightarrow 9 = d + g \quad (4 \text{ incógnitas y } 3 \text{ ecuaciones})$$

$$O \rightarrow 20.84 = 2b + d + f$$

Se obtienen tres ecuaciones con cuatro incógnitas, por lo tanto se procede a usar la condición de equilibrio químico para obtener una ecuación extra a partir de las reacciones químicas de equilibrio. De la información de las Tablas A9 y A10 se pueden utilizar dos reacciones de equilibrio entre las cuales es necesario eliminar el  $O_2$  ya que el mismo no aparece en los productos. Seguidamente se procede a calcular las constantes de equilibrio para cada reacción a 1600 K.



$$(K_{eq})_1 = \frac{Y_{CO}^2 Y_{O_2}}{Y_{CO_2}^2} \quad \text{y} \quad (K_{eq})_2 = \frac{Y_{H_2}^2 Y_{O_2}}{Y_{H_2O}^2}$$

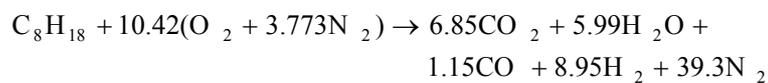
Eliminando la  $Y_{O_2}$  en ambas reacciones resulta :

$$(K_{eq})_{1600 \text{ K}} = \frac{(K_{eq})_2}{(K_{eq})_1} = \frac{Y_{H_2}^2 Y_{CO_2}^2}{Y_{H_2O}^2 Y_{CO}^2} = \frac{3.9347E^{-10}}{4.3904E^{-11}} = 8.962$$

Dependiendo del número de especies que en un instante dado cumplan con la condición de equilibrio químico a la temperatura y presión consideradas se puede requerir de un método matemático más elaborado para la solución del sistema de ecuaciones. Al resolver el sistema de ecuaciones para este ejemplo se obtienen los siguientes valores para la composición de los productos:

$$b = M_{CO_2} = 6.85, \quad d = M_{H_2O} = 5.99$$

$$f = M_{CO} = 1.15 \quad g = M_{H_2} = 8.95$$



La fracción molar de los productos a 1600 K es :

$$Y_{CO_2} = 11.0\%, \quad Y_{CO} = 1.85\%$$

$$Y_{H_2O} = 9.62\%, \quad Y_{H_2} = 14.4\% \quad \text{y} \quad Y_{N_2} = 63.1\%$$

**Ejemplo 3.** Una posible aplicación de los hidrocarburos en celdas de combustible consiste en su reformación para obtener  $H_2$  que constituye el

combustible de la celda. En este caso es importante conocer la constante de equilibrio de la reacción en función de la temperatura. En la siguiente reacción se presenta un proceso de obtención de Hidrógeno a partir de Metano:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Determine el valor de la constante a 800 K para esta ecuación química en equilibrio usando las Tablas de los anexos.

$$\text{Por definición: } K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{R_u T}\right)$$

$$\text{donde: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S; \begin{cases} \Delta G = G_p - G_R \\ \Delta H = H_p - H_R \\ \Delta S = S_p - S_R \end{cases}$$

De las Tablas A8 de los Anexos, para el  $\text{CH}_4$  :

$$\Delta h_f^\circ = -74873 \text{ kJ/kmol}, S_f^\circ = 186.251 \text{ kJ/kmol-K}$$

$$\Delta h_{T=800 \text{ K}} = 34819 \text{ kJ/kmol}$$

$$\text{La entropía para el } \text{CH}_4: S = S^\circ - R \ln \frac{p_i}{p_o}$$

$$\text{La presión parcial del } \text{CH}_4: p_{\text{CH}_4} = Y_{\text{CH}_4} p_T \text{ y } p_T = p_o$$

$$\text{y de la ecuación química: } Y_{\text{CH}_4} = 0.5$$

$$S = 186.251 - \frac{8.314}{16.04} \ln 0.5 = 186.61 \text{ kJ/kmol-K}$$

De las Tablas A3 para las especies:

$$\Delta H = [3(14681)_{\text{H}_2} + (-110527 + 15174)_{\text{CO}}] - [(-74873 + 34819)_{\text{CH}_4} + (-241826 + 18002)_{\text{H}_2\text{O}}]$$

$$\Delta H = 212568 \text{ KJ}$$

$$\Delta S = [3(159.544)_{\text{H}_2} + (227.277)_{\text{CO}}] - [(186.61)_{\text{CH}_4} + (223.826)_{\text{H}_2\text{O}}]$$

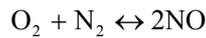
$$\Delta H = 295.473 \text{ KJ/K}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left[\frac{212568 + 800(295.473)}{8.314(800)}\right] = 35.86$$

**Ejemplo 4.** Considere la siguiente reacción:  $\text{O}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ . La medición de una mezcla en equilibrio en un proceso de combustión a presión constante indica la presencia de: 0.942 mol de  $\text{O}_2$ , 2.942 mol de  $\text{N}_2$  y 0.116 mol de  $\text{NO}$ . A partir de la definición de constante de equilibrio químico determine su valor y la temperatura de la mezcla.

En la definición de la constante se trabaja con las fracciones molares de los productos y para el cálculo de la T de los productos se debe recordar que las Tablas de Keq dan el valor del logaritmo de la constante.

Para la ecuación de equilibrio



$$\text{se tiene por definición } K_{eq} = \frac{Y_{\text{NO}}^2}{Y_{\text{O}_2} Y_{\text{N}_2}} \left( \frac{p_T}{p_o} \right)^{2-(1+1)}$$

$$M_T = 0.942 + 2.942 + 0.116 = 4.0$$

$$K_{eq} = \frac{(0.116/4.0)^2}{(0.942/4.0)(2.942/4.0)} = 4.8553e - 3$$

Para hallar la temperatura de la mezcla primero

$$\text{se calcula: } \ln(K_{eq}) = \ln(4.8553 - 3) = -5.3277$$

Interpolando en la Tabla A9 para la reacción de equilibrio

en estudio resulta una temperatura de mezcla:  $T_{\text{mezcla}} = 2596.6 \text{ K}$

### 3.5 Composición de los gases de escape

Los productos que se forman cuando se quema una cierta cantidad de aire y combustible dependen de las características reales del proceso de combustión. Debido a la complejidad de este proceso se requieren modelos que permitan estudiar la influencia que parámetros como p y T tienen sobre la composición y cantidad de las especies formadas. El empleo de un balance estequiométrico solo sirve como método de aproximación, por lo tanto dependiendo de la complejidad deseada en el estudio, el número de especies presentes a analizar puede incrementarse y requerir de modelos de computación más sofisticados para resolver los sistemas de ecuaciones.

En MCIA el empleo de modelos sencillos de balance estequiométrico presenta muchas limitaciones ya que se sabe por ejemplo, que bajo la suposición de que el proceso de combustión en MECH se puede representar con un modelo de quemado de dos zonas, la composición de las especies cambia continuamente dependiendo de las condiciones de trabajo en el cilindro del motor; de esta forma se tiene que para el instante de inicio de la combustión existe mezcla fresca y milésimas de segundo después se tienen otras especies llamadas productos. Adicionalmente, la velocidad de formación de estas especies no es la misma para todas, aumentando ésta con el incremento de la temperatura del medio.

En MCIA la teoría del equilibrio químico planteada para determinar la composición de las especies tiene buena aceptación a las altas temperaturas de trabajo del ciclo en el cilindro del motor, pero cuando las temperaturas comienzan a disminuir la razón de formación de muchas de estas reacciones químicas también disminuye.

De esta manera en este estudio de formación de especies, es necesario tener en cuenta adicionalmente la dirección de la reacción, ya que para algunas de ellas no se puede aplicar la condición de equilibrio químico y el estudio de formación queda en este caso sujeto a la condición cinética del proceso.

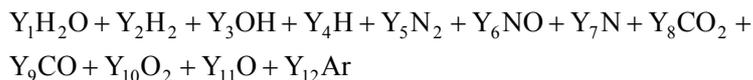
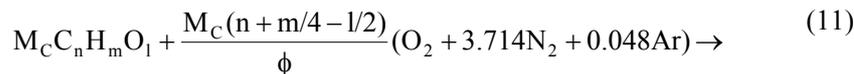
Las bondades de la teoría del equilibrio químico permiten evaluar las propiedades termodinámicas de la mezcla de trabajo y de esa manera encontrar bajo ciertas condiciones de trabajo la potencia esperada durante un proceso de combustión. Sin embargo cuando las especies que se analizan no siguen esta ley, como es el caso de formación de los óxidos de nitrógeno, los resultados del modelo de equilibrio solo tienen buena aproximación con los del modelo cinético a altas temperaturas ( $T_{\text{adiabática}}$ ) pero el error es mucho mas apreciable a bajas temperaturas ( $T_{\text{escape}}$ ).

**Ejemplo 5.** En un sistema CHON de 12 especies en equilibrio químico se toman en cuenta las siguientes especies químicas como las más importantes en los gases de escape de los MCIA:  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $OH$ ,  $H$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $O$  y  $Ar$ . Usando esta información plantee las ecuaciones requeridas para la solución del sistema: ecuación global de combustión, ecuaciones estequiométricas de balance másico, ecuaciones de equilibrio químico y ecuación de conservación de energía.

Planteo de la ecuación general para el proceso de combustión: para una mezcla fresca conocida se requiere encontrar la composición molar de las doce especies presentes en los gases de escape.

Los moles de aire teórico se determinan considerando la composición del combustible: C, H y O

$$M_{\text{at}} = n + m/4 - l/2$$



Ecuaciones de conservación de masa: se plantean cinco ecuaciones de balance másico para: C, H, O, N y Ar.

$$\begin{aligned}
 \text{C} &\rightarrow M_C n = Y_8 + Y_9 \\
 \text{H} &\rightarrow M_C m = 2Y_1 + 2Y_2 + Y_3 + Y_4 \\
 \text{O} &\rightarrow M_C l + \frac{2M_C(n + m/4 - l/2)}{\phi} = Y_1 + Y_3 + Y_6 + 2Y_8 \\
 &\quad + Y_9 + 2Y_{10} + Y_{11} \\
 \text{N} &\rightarrow \frac{7.428M_C(n + m/4 - l/2)}{\phi} = 2Y_5 + Y_6 + Y_7 \\
 \text{Ar} &\rightarrow \frac{0.048M_C(n + m/4 - l/2)}{\phi} = Y_{12}
 \end{aligned} \tag{12}$$

Según la ecuación global de combustión para determinar la composición de las especies consideradas en los productos de combustión se necesitan siete ecuaciones extras, ecuaciones de equilibrio químico, las cuales junto con las de balance másico permiten resolver el sistema de ecuaciones.

$$\begin{aligned}
 M_a a + M_b b \leftrightarrow M_c c + M_d d, & \rightarrow K_{eq} = \frac{\Pi(Y^M)_P \left( \frac{p}{p_o} \right)^{(\sum M_P - \sum M_R)}}{\Pi(Y^M)_R} \\
 1) \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H} & \rightarrow (K_{eq})_1 = \frac{(Y_4)^2}{Y_2} p \\
 2) \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O} & \rightarrow (K_{eq})_2 = \frac{(Y_{11})^2}{Y_{10}} p \\
 3) \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N} & \rightarrow (K_{eq})_3 = \frac{(Y_7)^2}{Y_5} p \\
 4) 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2 & \rightarrow (K_{eq})_4 = \frac{(Y_2)^2 Y_{10}}{(Y_1)^2} p \\
 5) 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH} & \rightarrow (K_{eq})_5 = \frac{Y_2 (Y_3)^2}{(Y_1)^2} p \\
 6) \text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} & \rightarrow (K_{eq})_6 = \frac{Y_1 Y_9}{Y_2 Y_8} \\
 7) \text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} & \rightarrow (K_{eq})_7 = \frac{(Y_6)^2}{Y_5 Y_{10}}
 \end{aligned} \tag{13}$$

Finalmente, se plantea la ecuación de conservación de energía dependiendo del tipo de proceso de combustión. Para MCIA generalmente se tienen dos casos bien definidos: MECH y MEC.

Proceso de combustión a  $V = \text{const.}$  (MECH)

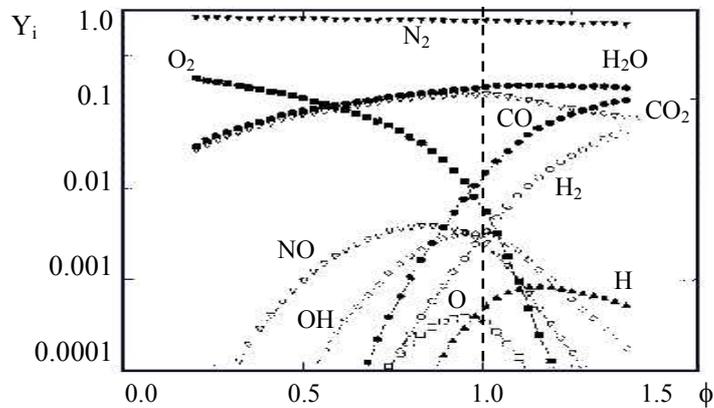
$$Q_{\text{RP}} = \Delta U = U_{\text{P}} - U_{\text{R}}; U = \sum_{i=1}^n M_i (\Delta U_f^{\circ} + \Delta U) \quad (14)$$

Proceso de combustión a  $p = \text{const.}$  (MEC)

$$Q_{\text{RP}} = \Delta H = H_{\text{P}} - H_{\text{R}}; H = \sum_{i=1}^n M_i (\Delta H_f^{\circ} + \Delta H)$$

### 3.6 Análisis de los productos de combustión

La Fig. 3.4 muestra la variación de la composición de los gases de escape de un MCIA en función de la riqueza de la mezcla, obtenida mediante simulación utilizando un programa que trabaja con 18 especies en equilibrio químico. Los resultados no concuerdan fielmente con los hallados en los gases de escape ya que el modelo no considera ni la cinética de los procesos, ni los mecanismos químicos detallados, ni la influencia que tiene el proceso de combustión sobre la formación y destrucción de especies.



**Fig 3.4.** Composición de gases de escape, sistema CHON de 18 especies.

Un análisis de estos resultados revela que para la condición estudiada la mayoría de las especies químicas muestra un comportamiento bien

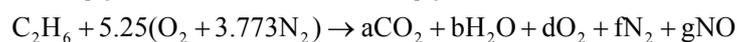
definido alrededor de su valor estequiométrico. De la Fig. 3.4 para las especies que se encuentran en mayor proporción, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El aumento de la riqueza ocasiona un aumento en los productos de combustión incompleta, representado por el CO y H<sub>2</sub>.
- Las mayores cantidades de O<sub>2</sub> se observan en la zona de mezclas pobres, disminuyendo progresivamente en la medida que el proceso de combustión se realiza con mezclas mas ricas.
- La presencia de los óxidos de nitrógeno NO y NO<sub>2</sub> indica que el modelo considera las reacciones químicas posibles entre O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Para el NO se aprecia claramente que su mayor porcentaje se forma cuando el motor trabaja con mezclas ligeramente empobrecidas pero en las zonas de máxima temperatura.
- Se puede apreciar que las máximas cantidades de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O se consiguen teóricamente trabajando el motor con  $\phi = 1.0$  lo que con certeza indica máxima liberación de energía; un comportamiento similar se evidencia en presencia de máximas temperatura de llama adiabática.
- Dependiendo de las necesidades respecto a determinar la formación de una determinada especie se puede concluir que para cálculos sencillos un modelo que tome en consideración las especies que están en mayor proporción, a saber: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y NO debiera aportar resultados bastante aproximados que permitan evaluar el desarrollo del proceso de combustión.

**Ejemplo 6.** En un proceso de combustión se emplea Etano con 150% de aire teórico. Si bajo ciertas características de operación se tiene en condiciones de equilibrio químico a 1800 K y 100 kPa la siguiente mezcla de productos de combustión: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NO, determine la composición molar de los productos.

Planteando la ecuación general de combustión y realizando el balance de masas se obtiene:

$$(M_{at})_{C_2H_6} = 2 + 6/4 = 3.5 \rightarrow (M_a)_{C_2H_6} = 1.5(3.5) = 5.25$$



$$C \rightarrow a = 2$$

$$H \rightarrow 2b = 6 \rightarrow b = 3$$

$$O \rightarrow 2(5.25) = 2a + b + 2d + g \rightarrow 3.5 = 2d + g$$

$$N \rightarrow 5.25(3.773)(2) = 2f + g \rightarrow 39.6165 = 2f + g$$

Se tiene un sistema de 4 ecuaciones con 5 incógnitas

Utilizando una ecuación de equilibrio resulta para el NO

$$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO \Rightarrow (K_{eq})_{1800K} = e^{-9.035} = 1.19165E-04$$

$$1.19165E-04 = \frac{Y_{NO}^2}{Y_{N_2} Y_{O_2}} \left( \frac{p}{p_o} \right)^{2-2}$$

$$M_T = a + b + d + f + g = 5 + d + f + g$$

$$1.19165E-04 = \frac{(g^2)}{(f)(d)} = \frac{(g^2)}{(19.80825 - 0.5g)(1.75 - 0.5g)}$$

Al resolver el sistema se tiene:

$$a = 2, b = 3, d = 1.7182, f = 19.7764, g = 0.06363$$

**Ejemplo 7.** Si un (1) kmol de C y un (1) kmol de O<sub>2</sub> reaccionan a 25°C y 1 atm. formando una mezcla de: CO<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub> en equilibrio químico a 3000 K y 1 atm. Determine la cantidad de calor que es transferida durante este proceso.

Ecuación de combustión y balanceo:



$$C \rightarrow 1 = a + b \rightarrow a = 1 - b \quad \text{Dos Ec. y 3 incógnitas}$$

$$O \rightarrow 2 = 2a + b + 2d \rightarrow d = b/2$$

$$M_T = a + b + d = 1 + 0.5b$$

Ec. de equilibrio

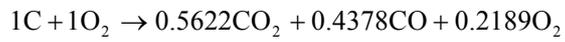
$$2CO_2 \leftrightarrow 2CO + O_2 \Rightarrow (K_{eq})_{3000K} = e^{-2.217} = 0.108935$$

$$0.108935 = \frac{\left( \frac{b}{1+0.5b} \right)^2 \left( \frac{0.5b}{1+0.5b} \right)}{\left( \frac{1-b}{1+0.5b} \right)^2} = \frac{b^3}{2(1-b)^2(1+0.5b)}$$

$$\Rightarrow a = 0.5622, b = 0.4378, d = 0.2189$$

---

Cálculo de la cantidad de calor liberado



$$Q_{R,P} = H_P - H_R \quad \text{donde } H_R = 0$$

$$H_P = 0.5622(-393522 + 152853)_{CO_2} + 0.4378(-110529 + 93504)_{CO} \\ + 0.2189(0 + 98013)_{O_2} = -121302 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow Q_{R,P} = -121302 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}$$



# *Capítulo 4*

## *CINETICA QUIMICA*

---

### 4.1 Introducción

### 4.2 Cinética química

Razón de formación de especies químicas

Ley de acción de masas

Reacción química bimolecular

Reacciones consecutivas

Reacciones multietápicas

Reacciones globales

Reacciones cuasi globales de varios pasos

Relación entre las constantes de reacción y de equilibrio

Aproximación de estado estable

### 4.3 Mecanismos químicos

Cinética de formación del NO

Sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>

Oxidación del CO

---



#### 4.1 Introducción

Los estudios reales sobre la composición de los gases de escape de MCI A revelan que gran cantidad de estos compuestos contaminantes salen a la atmósfera en proporciones mayores que las que revelan los análisis de equilibrio químico. Lo anterior pone en evidencia que la teoría del equilibrio químico no proporciona resultados confiables cuando el objetivo básico es un análisis de contaminación, por lo tanto se necesita conocer detalladamente no solo las reacciones químicas específicas sino también la velocidad de formación y consumo de las especies durante el proceso o fases del mismo.

En vista de que el conocimiento elemental de las reacciones químicas así como la predicción de la combustión representan un problema muy complejo que seguramente requiere del estudio a profundidad de la mecánica y química de los fluidos, en esta parte solo se pretende suministrar los conceptos básicos que permiten entender y analizar un poco más las características reales del proceso de combustión.

Finalmente se presentan una teoría que pretende describir los pasos elementales que involucran los mecanismos químicos de mayor importancia para el estudio de la contaminación como son los mecanismos: hidrógeno-oxígeno, la oxidación del monóxido de carbono y la formación de los óxidos de nitrógeno.

#### 4.2 Cinética química

La idea principal de esta sección consiste en suministrar el conocimiento básico para entender a través del estudio de las reacciones químicas elementales, el camino que sigue la formación de productos a partir de sus reactantes y poder medir o calcular la proporción asociada a la aparición y desaparición de las especies. Con los conocimientos adquiridos se pueden desarrollar modelos que permitan estudiar los mecanismos de la reacción de combustión. En los procesos de combustión la velocidad de las reacciones químicas controla la relación de quemado de los reactantes, la cual define el desarrollo del proceso de combustión. Lo anterior es esencial en todos los procesos de combustión ya que las reacciones químicas son las que determinan la formación y destrucción de contaminantes.

Los estudios en esta área aún están en desarrollo ya que la predicción del proceso de combustión con el detalle requerido es un campo de trabajo complejo que involucra la mecánica de los fluidos y la química. En esta sección se desarrollarán los conceptos básicos sobre cinética química y se explicarán algunos aspectos de los mecanismos químicos de importancia en el proceso de combustión.

**Razón de formación de especies químicas.-** En función de la concentración de alguno de los reactantes se expresa como la relación de disminución de la concentración del reactante.

**Ley de acción de masas.-** Considerando una reacción química simple, expresa que la razón de desaparición de las especies químicas es proporcional al producto de las concentraciones de dichas especies elevadas a su exponente estequiométrico.

Reacción química simple

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i = \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad (1)$$

Ley de Acción de masa

$$RR = (\nu'' - \nu') k(T) \prod_i [i]^{\nu_i}$$

El término  $k(T)$  se denomina constante de la reacción y es válido en un rango de temperatura dado. Cuando los rangos de temperatura de trabajo no muy extensos el cálculo de la constante se puede realizar utilizando expresiones como la de Arrhenius, ver Ec. 2.

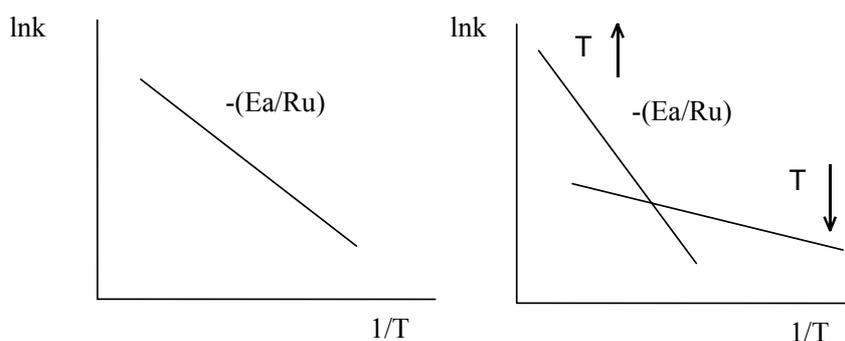
$$k(T) = A \exp(-E_a/RuT) \quad (2)$$

En la Ec. 2 el término  $A$  es llamado factor de frecuencia y depende de  $T^{1/2}$  y el término  $E_a$  es llamado energía de activación. Reformulando la expresión  $k(T)$  se puede expresar como una función de tres parámetros:  $A$ ,  $a$  y  $E_a$ :

$$k(T) = AT^a \exp(-E_a/RuT) \quad (3)$$

Graficando el logaritmo de  $k(T)$  en función del inverso de  $T$  para la expresión de Arrhenius en consideración se obtiene la representación de una

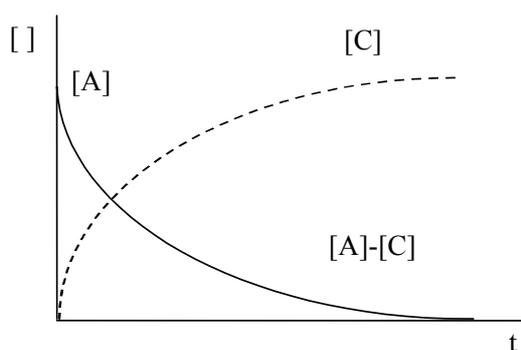
línea recta cuya pendiente  $-E_a/R_u$  permite determinar el valor de  $E_a$ .



**Fig 4.1.** Representación de la función de Arrhenius donde se muestra la dependencia de la constante de la reacción en función del inverso de  $T$

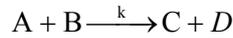
**Reacción química bimolecular.-** Se presenta cuando dos moléculas chocan entre sí y originan la formación de dos moléculas diferentes. Aplicando la teoría para la razón de reacción se encuentra que la velocidad a la cual procede la reacción es directamente proporcional al producto de las concentraciones de las dos especies reactantes según la Ec. 4.

En la Fig. 4.2 se observa como el aumento en la concentración de nuevas especies en los productos ocasiona una disminución de la concentración de las especies iniciales.



**Fig 4.2.** Variación de la concentración de las especies participantes empleando un modelo de dos especies.

Reacción química bimolecular



Ley de acción de masas para la especie A (4)

$$RR = (v_i'' - v_i')k(T) \prod_i [i]^{v_i} = \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

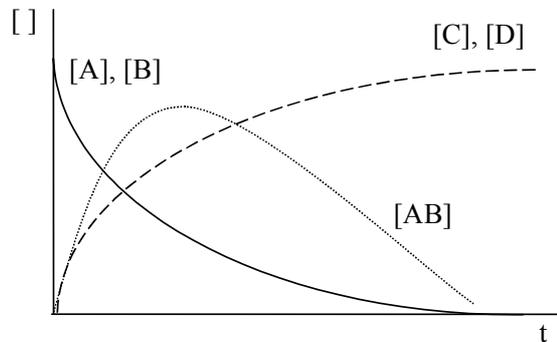
**Reacciones consecutivas.-** En la Fig. 4.3 se ve como en la medida que la reacción ocurre la concentración de las especies A y B disminuye, la concentración de las especies C y D aumenta y la concentración de la especie AB alcanza su máximo valor en un tiempo t cualquiera para luego disminuir en la medida que es consumida.



$$1) \frac{d[AB]}{dt} = k_1[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

$$2) \frac{d[AB]}{dt} = -k_2[AB] = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[D]}{dt} \quad (5)$$

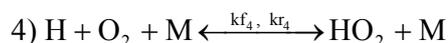
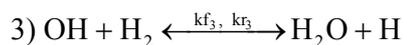
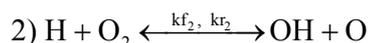
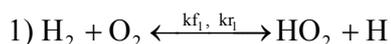
$$\left( \frac{d[AB]}{dt} \right)_{\text{NETO}} = k_1[A][B] - k_2[AB]$$



**Fig 4.3.** Cambio de concentración de las especies químicas para un modelo con reacciones consecutivas.

**Reacciones multietápicas.-** Permiten determinar matemáticamente la constante de la reacción para aquellos casos donde el mecanismo de aparición y destrucción de las especies está conformado por varias reacciones elementales; un ejemplo típico es el caso de la reacción de

formación del agua, en la cual ambas reacciones químicas son importantes: tanto hacia la derecha como hacia la izquierda.



Aplicando la ley de acción de masas para determinar (6)

la razón de producción del  $\text{O}_2$  se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = & -k_{f_1}[\text{H}_2][\text{O}_2] + k_{r_1}[\text{HO}_2][\text{H}] \\ & - k_{f_2}[\text{H}][\text{O}_2] + k_{r_2}[\text{OH}][\text{O}] \\ & - k_{f_4}[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] + k_{r_4}[\text{HO}_2][\text{M}] \end{aligned}$$

Si se aplica la misma metodología a cada una de las especies participantes, se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden que se emplea para describir la evolución del sistema químico a partir de las condiciones iniciales que se hayan especificado. Generalmente la solución de estos sistemas de ecuaciones requiere del uso de paquetes computacionales conocidos, para su integración numérica.

**Reacciones globales.-** La reacción entre un mol de combustible y un mol  $a$  de un oxidante para formar  $b$  moles de productos de combustión puede representarse de acuerdo con el mecanismo global de reacción como sigue:



Experimentalmente la razón de consumo del combustible

$$\text{se expresa como: } \frac{d[\text{Comb}]}{dt} = -k_G(T)T^a p^b [\text{Comb}]^n [\text{Ox}]^m \quad (7)$$

$$\text{donde: } k_G(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{R_u T}\right)$$

La Ec. 7 indica una razón de consumo de combustible proporcional al producto de la concentración de cada reactante elevado a una potencia. El coeficiente global de la reacción o constante de proporcionalidad  $k_G(T)$  es

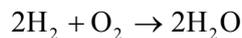
una función altamente dependiente de la temperatura; el signo menos indica que existe disminución de la concentración del combustible con la reacción y los exponentes  $n$  y  $m$  son indicadores del orden de reacción, dependen del tipo de combustible.

En muchos casos a los exponentes  $a$  y  $b$  se les asigna valor cero debido al rango de  $T$  y  $p$  considerado. Los valores de los exponentes  $n$  y  $m$ , así como el de  $A$  para varios combustibles y para los casos: reacción global de un paso y dos pasos se encuentran en la Tabla A11 de los anexos. Si el rango de temperaturas con el cual se trabaja es muy amplio, se requieren diferentes expresiones para  $K_G$  al igual que diferentes valores para  $n$  y  $m$ .

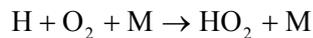
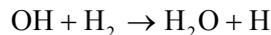
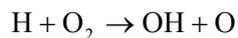
El uso de este mecanismo global permite encontrar solución a problemas específicos, pero no proporciona suficientes bases para entender lo que realmente, esta sucediendo durante el proceso de combustión y por otro lado, no es práctico pensar que el proceso de combustión ocurre y puede representarse como una sola reacción química.

Lo anterior está basado en la teoría de que desde el punto de vista químico la reacción ocasionará tanto ruptura de enlaces como formación de nuevos productos, o sea que el proceso de combustión envuelve la participación de gran cantidad de reacciones químicas intermedias, muchas de las cuales no son bien conocidas.

Reacción química global de formación del agua:



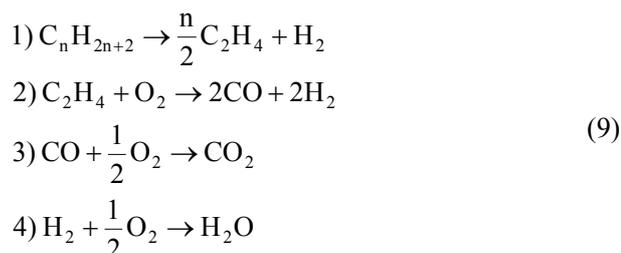
Reacciones intermedias importantes:



**Reacciones cuasi globales multietápicas.-** Las reacciones de combustión globales mostradas en la Ec. 7 a pesar de su importancia son fundamentalmente usadas como métodos de aproximación en vista de que no capturan con detalle el proceso de oxidación de los hidrocarburos.

Por esta razón han surgido los modelos que consideran que el desarrollo del proceso de combustión es más práctico estudiarlo como

constituido por varias etapas; como ejemplo explicativo se puede observar la Ec. 9 en la cual se plantea un modelo de cuatro pasos para la oxidación de combustibles hidrocarburos tipo  $C_nH_{2n+2}$ .



Sin embargo como no es práctico resolver este sistema de ecuaciones y algunos investigadores (Westbrook y Dryer) han desarrollado, (Ecs. 10), ecuaciones globales que utilizan para calcular la razón de reacción de cada especie presente en las reacciones dadas por las Ecs. 9.

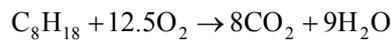
Por lo tanto, para hacer las cosas mas fáciles se opta por recurrir a la utilización de mecanismos de reacción global que emplean como aproximaciones valederas uno y dos pasos para efectuar el estudio de la combustión.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[C_nH_{2n+2}]}{dt} &= -10^{17.32} \exp\left(\frac{-49600}{RuT}\right) [C_nH_{2n+2}]^{0.5} [O_2]^{1.07} [C_2H_4]^{0.4} \\
 \frac{d[C_2H_4]}{dt} &= -10^{14.7} \exp\left(\frac{-50000}{RuT}\right) [C_2H_4]^{0.9} [O_2]^{1.18} [C_nH_{2n+2}]^{-0.37} \\
 \frac{d[CO]}{dt} &= -10^{14.6} \exp\left(\frac{-40000}{RuT}\right) [CO]^1 [O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.5} \\
 &\quad + 5 \times 10^8 \exp\left(\frac{-40000}{RuT}\right) [CO_2] \\
 \frac{d[H_2]}{dt} &= -10^{13.52} \exp\left(\frac{-41000}{RuT}\right) [H_2]^{0.85} [O_2]^{1.42} [C_2H_4]^{-0.56}
 \end{aligned} \tag{10}$$

**Ejemplo 8.** Considere la reacción global para la combustión estequiométrica de una mezcla Octano-oxígeno cuya razón de reacción global es:  $d[C_8H_{18}]/dt = -5.7 \times 10^{11} \exp(-30000/RuT) [C_8H_{18}]^{0.25} [O_2]^{1.5}$ ,  $gmol/cm^3 \cdot s$ . Determine: a) Si la mezcla se calienta rápidamente hasta 2000

K y 1 atm, cual es el valor inicial para la razón de consumo de combustible.  
 b) Si T y V se mantienen constantes calcule cual será la razón de consumo de Octano cuando el 50% de combustible se haya transformado en productos de combustión.

Reacción química global :



Concentraciones de los reactantes :

$$[\text{C}_8\text{H}_{18}] = \frac{1/(1+12.5)100}{8.314(2000)1000} = 4.455 \times 10^{-7} \text{ gmol/cm}^3$$

$$[\text{O}_2] = \frac{12.5/(1+12.5)100}{8.314(2000)1000} = 5.569 \times 10^{-6} \text{ gmol/cm}^3$$

Razón de reacción inicial

$$\frac{d[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{dt} = -5.7 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-30000}{8.314(2000)}\right) (4.46 \times 10^{-7})^{0.25} (5.57 \times 10^{-6})^{1.5}$$

$$\text{a) } \frac{d[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{dt} = -31.857 \text{ gmol/cm}^3 - \text{s}$$

Para T y V const. y con un 50% de combustible quemado

$$p_2 = p_1 \frac{M_2}{M_1} = \frac{100}{2} = 50 \text{ kPa}$$

Las nuevas concentraciones para el  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  y  $\text{O}_2$ :

$$[\text{C}_8\text{H}_{18}] = \frac{0.5/(6.75)50}{8.314(2000)1000} = 2.227 \times 10^{-7} \text{ gmol/cm}^3$$

$$[\text{O}_2] = \frac{6.25/(6.75)50}{8.314(2000)1000} = 2.784 \times 10^{-6} \text{ gmol/cm}^3$$

Razón de consumo de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  :

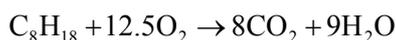
$$\frac{d[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{dt} = -5.7 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-30000}{8.314(2000)}\right) (2.23 \times 10^{-7})^{0.25} (2.78 \times 10^{-6})^{1.5}$$

$$\text{b) } \frac{d[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{dt} = -9.468 \text{ gmol/cm}^3 - \text{s}$$

**Ejemplo 9.** Utilizando la información suministrada en el problema anterior para la reacción global de combustión del Octano, determine cual es la variación de la concentración del combustible y del  $\text{CO}_2$  en función del

tiempo. Nota: Utilice algún método matemático para la solución de la ecuación diferencial ordinaria.

Reacción química global:



Concentración inicial de los reactantes:

$$[\text{C}_8\text{H}_{18}]_{t=0} = \frac{1/(1+12.5)100}{8.314(2000)1000} = 4.45478 \times 10^{-7}; \text{ gmol/cm}^3$$

$$[\text{O}_2]_{t=0} = 12.5[\text{C}_8\text{H}_{18}]_{t=0}$$

$$[\text{CO}_2]_{t=0} = 8[\text{C}_8\text{H}_{18}]_{t=0}$$

$$[\text{CO}_2]_t = 8\{[\text{C}_8\text{H}_{18}]_{t=0} - [\text{C}_8\text{H}_{18}]_t\}$$

Razón de reacción

$$\frac{d[\text{C}_8\text{H}_{18}]}{dt} = -2.51907 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-30000}{\text{RuT}}\right) [\text{C}_8\text{H}_{18}]^{1.75}; \text{ gmol/cm}^3 \text{ s}$$

Al resolver la ecuación se obtiene el comportamiento para la variación de las concentraciones de  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  y  $\text{CO}_2$ , Fig. 4.4.

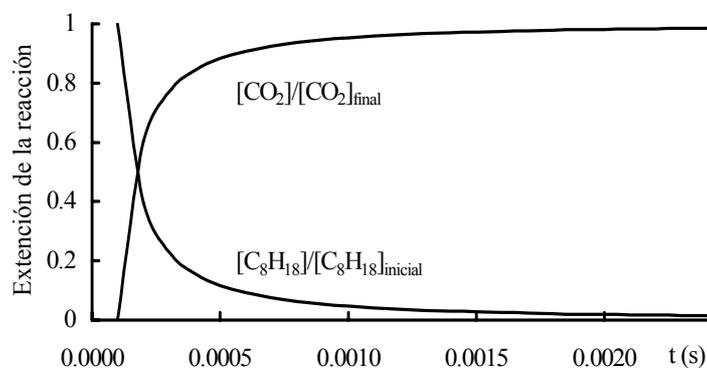
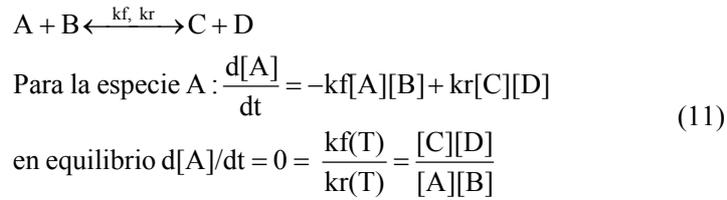


Fig 4.4. Variación de concentración del  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  y  $\text{CO}_2$ .

#### Relación entre las constantes de reacción y de equilibrio.-

Tomando en cuenta que las constantes de reacción química son difíciles de calcular, se aprovecha la ventaja de que se conoce la constante de equilibrio químico, cuyo basamento termodinámico es exacto y preciso en la mayoría de los casos, lo cual permite calcular el valor de las constantes de reacción

partiendo del conocimiento de que bajo una condición dada de equilibrio las mismas deben ser iguales.



Por definición se tiene que la concentración y fracción molar se relacionan como se muestra a continuación:

$$[X_i] = \frac{Y_i p_T}{R_u T} = \frac{p_i}{R_u T} = \frac{Y_i M_T}{R_u T} = \frac{M_i}{R_u T} \quad (12)$$

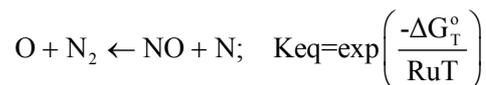
Si se usa la expresión establecida para la constante de equilibrio químico y luego se expresa la misma en función de la concentración de las especies se obtiene la siguiente relación para las constantes de equilibrio químico y reacción:

$$K_{eq} = \frac{\prod_{Prod} [X_i]^{v_i}}{\prod_{React} [X_i]^{v_i}} = \frac{[C]^{M_C} [D]^{M_D}}{[A]^{M_A} [B]^{M_B}} \quad (13)$$

$$K_{eq}(T) = \frac{kf(T)}{kr(T)}$$

A partir de esta expresión se puede determinar, conocidas la constante de equilibrio y alguna de las constantes de reacción, la otra constante de reacción.

**Ejemplo 10.** Calcule la constante de reacción inversa,  $kr$ , para la siguiente reacción:  $O + N_2 \leftarrow NO + N$  a una temperatura de 2100 K. Se sabe que para la reacción indicada a esta temperatura  $kf = 1.82 \times 10^{14} \exp(-38370/T) \text{ cm}^3/\text{gmol}\cdot\text{s}$ .



Según Tablas A5,  $\Delta G$  a 2100 K para cada especie

$$\Delta G_T^\circ = (63782)_{\text{NO}} + (339735)_{\text{N}} - (0)_{\text{N}_2} - (115023)_{\text{O}}$$

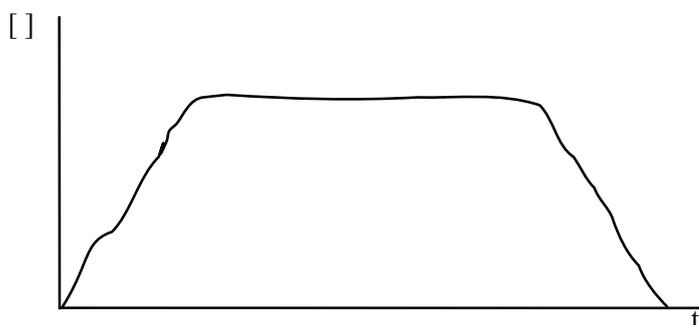
$$K_{\text{eq}} = \exp\left(\frac{-288494}{8.314(2100)}\right) = 6.6657 \times 10^{-8}$$

Para la constante inversa de la reacción

$$k_f = 1.82 \times 10^{14} \exp(-38370/2100) = 2112957.6 \text{ cm}^3/\text{gmol s}$$

$$k_r = \frac{k_f}{K_{\text{eq}}} = \frac{2112957.6}{6.6657 \times 10^{-8}} = 3.1619 \times 10^{13} \text{ cm}^3/\text{gmol s}$$

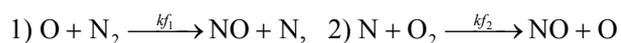
**Aproximación de estado estable.**- Se presenta cuando se igualan la razón de formación y destrucción de las especies; físicamente esto ocurre cuando después de un proceso de crecimiento inicial de la concentración los radicales se destruyen a la misma velocidad a la que se han formado. Como resultado la concentración de radicales se hace muy pequeña en comparación con aquella de los reactantes y productos. Mediante el uso de este modo de simplificación se puede determinar la concentración en estado estable para el átomo en estudio, ver Fig. 4.5.



**Fig 4.5.** Representación de la aproximación de estado estable para la concentración de una especie.

**Ejemplo 11.** En el siguiente ejemplo se plantea un modelo para estudiar la formación del Oxido Nítrico, NO. Empleando el mecanismo de Zeldovich determine la expresión para calcular la concentración del N en estado estable.

Mecanismo de Zeldovich para la formación del NO



La producción neta de N:  $\frac{d[N]}{dt} = kf_1[O][N_2] - kf_2[N][O_2]$

Por aproximación si  $\frac{d[N]}{dt} = 0 \Rightarrow kf_1[O][N_2] = kf_2[N]_{EE}[O_2]$

La concentración del N en estado estable será:

$$[N]_{EE} = \frac{kf_1[O][N_2]}{kf_2[N][O_2]}$$

### 4.3 Mecanismos químicos

Con la finalidad de mostrar los pasos elementales que involucran una serie de mecanismos importantes para análisis de combustión se presentan tres sistemas: el mecanismo de formación del NO, los sistemas Hidrógeno-Oxígeno y la oxidación del CO. La idea básica consiste en mostrar la importancia que los conceptos anteriores tienen para el entendimiento de estos sistemas.

**Cinética de formación del NO.**- Las cantidades de NO que realmente salen en los gases de escape de un MCIA son mayores que las que se predicen bajo condiciones de equilibrio químico. La justificación de este comportamiento tiene que ver con la variación de la velocidad de la reacción química a medida que las temperaturas de los gases van disminuyendo durante la carrera de expansión. Los ensayos experimentales muestran que al principio de la expansión la velocidad con la que el NO desaparece sigue muy de cerca las condiciones de equilibrio químico pero con el avance del proceso, esta velocidad de desaparición del NO disminuye y por lo tanto se expulsan grandes cantidades de NO en el momento en que la válvula de escape se abre.

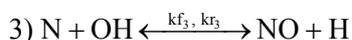
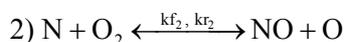
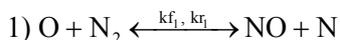
En general estudios experimentales muestran que la mayor contribución a la formación de NO es debida al nitrógeno atmosférico y a las pequeñas cantidades del mismo que puede contener el combustible. En la medida que la cantidad de gases quemados aumenta, en la zona de mezcla fresca también crece la temperatura y si las características de la mezcla combustible corresponden a las de una mezcla ligeramente empobrecida, entonces se presenta gran afinidad química entre el nitrógeno y el oxígeno favoreciendo la formación del NO.

El proceso de formación de óxidos de nitrógeno es extensamente conocido y la teoría desarrollada más utilizada para su estudio es el modelo

extendido de Zeldovich. Este modelo emplea tres reacciones químicas, que se presentan en la Ec. 14, las cuales gobiernan el proceso de formación del NO. Junto con las ecuaciones también incluye el valor de las constantes de para las reacciones químicas directas (hacia la derecha) y las inversas (hacia la izquierda).

El modelo de Zeldovich es utilizado para predecir la formación del NO durante el proceso de combustión en MECH y MEC, los resultados de su aplicación en función del ángulo de giro permiten observar la elevada dependencia que este compuesto tiene de las temperaturas máximas de sus contornos. Basado en lo anterior una gran cantidad de estudios experimentales sobre controles de contaminación en motores de combustión interna han permitido determinar cuales son los parámetros que mayor efecto tienen sobre la formación del NO. Desde el punto de vista de la combustión en el interior del cilindro los controles están básicamente orientados hacia la disminución de la temperatura máxima del ciclo, y entre ellos se tienen: regulación en el instante de salto de la chispa, empleo de mezclas pobres y uso de técnicas especiales para recircular gases o disminuir del porcentaje que de estos sale durante el proceso de escape

Mecanismo Extendido de Zeldovich:



Constantes de reacción:

$$k_{f1} = 1.8 \times 10^{11} \exp(-38370/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s} \quad (14)$$

$$k_{r1} = 3.8 \times 10^{10} \exp(-425/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$$

$$k_{f2} = 1.8 \times 10^7 T \exp(-4680/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$$

$$k_{r2} = 3.8 \times 10^6 T \exp(-20820/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$$

$$k_{f3} = 7.1 \times 10^{10} \exp(-450/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$$

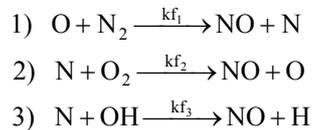
$$k_{r3} = 1.7 \times 10^{11} \exp(-24560/T); \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$$

El mecanismo de Zeldovich se acopla con el proceso de combustión a través de la formación de las especies  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$  y  $\text{OH}$ . Para el caso de combustión completa, antes de que la cantidad de NO sea importante los dos procesos se pueden tratar por separado. En caso de que el desarrollo de la combustión ocurra en periodos de tiempo lo suficientemente largos se puede

asumir equilibrio para las especies:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O$  y  $OH$  y condición de estado estable para el  $N$ . Esto simplifica el problema y permite una estimación más real de la cantidad de  $NO$  formada, dependiente de la temperatura y velocidad de formación de estas especies.

**Ejemplo 12.** Utilizando el mecanismo extendido de Zeldovich para la formación del  $NO$  junto con la suposición de equilibrio químico entre las especies:  $O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H$  y  $OH$ , formule las expresiones para determinar la concentración del  $N$  en estado estable,  $[N]_{EE}$ , y la razón de producción del  $NO$ ,  $d[NO]/dt$ , considerando despreciables las reacciones inversas.

Mecanismo extendido de Zeldovich



La concentración en estado estable del  $N$  considera que  $d[N]/dt = 0$ .

$$\begin{aligned} \frac{d[N]}{dt} &= k_{f1}[O][N_2] - k_{f2}[N][O_2] - k_{f3}[N][OH] = 0 \\ [N]_{EE} &= \frac{k_{f1}[O]_{EQ}[N_2]_{EQ}}{k_{f2}[O_2]_{EQ} + k_{f3}[OH]_{EQ}} \end{aligned}$$

Sustituyendo la concentración de  $N$  y con la información de las especies en equilibrio se puede obtener una ecuación diferencial para calcular la variación de la concentración del  $NO$  en función del tiempo.

Esta ecuación se resuelve para ciertas condiciones iniciales empleando en algún programa de computación, un método de Runge Kutta de tercer o cuarto orden.

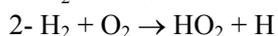
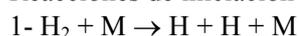
$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} &= k_{f1}[O]_{EQ}[N_2]_{EQ} + k_{f2}[N][O_2]_{EQ} + k_{f3}[N][OH]_{EQ} \\ &= k_{f1}[O]_{EQ}[N_2]_{EQ} + [N]_{EE} (k_{f2}[O_2]_{EQ} + k_{f3}[OH]_{EQ}) \end{aligned}$$

Sustituyendo  $[N]_{EE}$  resulta:

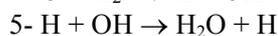
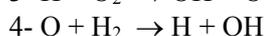
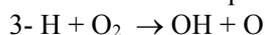
$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_{f1}[O]_{EQ}[N_2]_{EQ}$$

**Sistema H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.**- Es importante por si mismo y también como subsistema en la oxidación de hidrocarburos y del monóxido de carbono. Su proceso de oxidación se presenta a continuación conformado por varios pasos de iniciación y terminación.

Reacciones de iniciación



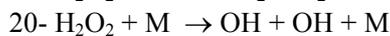
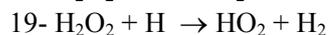
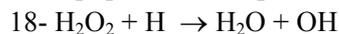
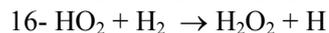
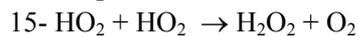
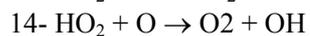
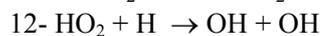
Pasos de reacción que involucran a los radicales: O, H y OH



Cadenas de recombinación



Cadenas que involucran al radical HO<sub>2</sub>



**Oxidación del CO.**- Es importante por si mismo y para la oxidación de los hidrocarburos, su mecanismo se puede simplificar en dos pasos: la reducción del combustible a CO y la oxidación final del CO a CO<sub>2</sub>. sin embargo su oxidación es lenta a menos que estén presentes pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>.

Suponiendo que la primera especie con H es H<sub>2</sub>O

- 1-  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$
- 2-  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$
- 3-  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$
- 4-  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$

Si el  $\text{H}_2$  es el catalizador las siguientes reacciones más las del sistema  $\text{H}_2\text{-O}_2$  explican el proceso de oxidación del CO

- 5-  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$
- 6-  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- 7-  $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$

# *Capítulo 5*

## ***CARACTERISTICAS DE LA COMBUSTION***

---

- 5.1** Introducción
  - 5.2** Características de la combustión en MCIA
    - Combustión en MECH
      - Fase inicial
      - Fase secundaria
      - Fase final
  - 5.3** Variación cíclica de presión
  - 5.4** Principales factores que afectan la combustión en MECH
    - Composición de la mezcla
    - Relación de compresión
    - Revoluciones del motor
    - Regulación de la carga del motor
  - 5.5** Problemas de combustión en MECH
    - Detonación
    - Autoencendido anticipado
    - Autoencendido retardado
    - Autoencendido por compresión
  - 5.6** Combustión en MEC
    - Retardo a la inflamación
    - Combustión rápida
    - Combustión lenta
    - Combustión residual
  - 5.7** Principales factores que afectan la combustión en MEC
-

Calidad del combustible

Relación de compresión

Angulo de avance de inyección

Calidad de pulverización

Revoluciones del motor

## **5.8** Problemas de combustión en MEC

Golpeteo metálico

## 5.1 Introducción

Una vez estudiados los principios básicos del proceso de combustión y algunas de las características bajo las cuales las reacciones químicas tienen lugar se desea mediante la interpretación de los diagramas de presión en el cilindro de MCI analizar el desarrollo de la combustión. Para este análisis el diagrama de variación de presión en función del ángulo se divide según trabajos de investigación y las observaciones de diferentes autores en varias fases, de las cuales se hace una descripción física atendiendo a la influencia que sobre cada una de ellas tienen: la transferencia de calor, la cantidad de masa quemada, el proceso de formación de la mezcla, el instante en el que ocurre el salto de chispa, el inicio y duración de la inyección, las propiedades físico-químicas del combustible y las características físicas de la cámara de combustión.

Para completar este capítulo se incluye una corta revisión del efecto que tienen factores como: la relación de compresión, la carga, la riqueza de la mezcla, el ángulo de avance de la chispa, el ángulo de avance de la inyección y las propiedades del combustible sobre el aprovechamiento de energía en MCI.

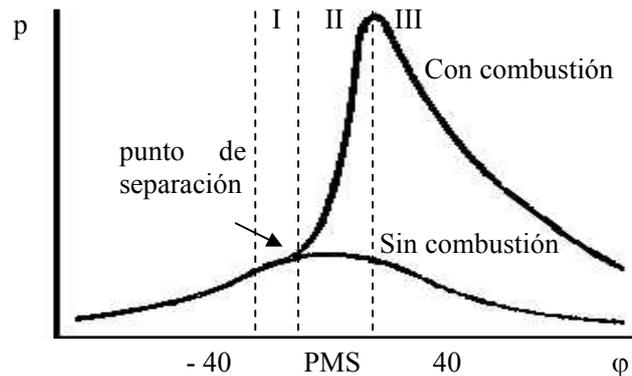
## 5.2 Características de la combustión en MCI.

### Combustión en MECH

Al observar el comportamiento  $p-\phi$  de un MECH es difícil identificar los puntos que exactamente definen el inicio y fin de cada proceso, o determinar en que momento salta la chispa y comienza el proceso de combustión. Sin embargo, estudios experimentales y análisis teóricos sobre el proceso de combustión permiten obtener conclusiones basadas en el comportamiento del diagrama con y sin combustión. La diferencia básica entre ambos se observa al final de la compresión cuando la presión aumenta rápidamente como consecuencia del quemado continuo de la mezcla fresca y se puede apreciar el cambio de pendiente repentino que ocurre al poco tiempo de haberse iniciado la descarga eléctrica en los electrodos de la bujía.

Para su estudio la combustión puede dividirse en tres fases (ver la Fig. 5.1) cuyas características más importantes son la fracción de masa quemada, las pérdidas de calor, el incremento de presión, la duración de cada fase en

función de la velocidad del motor y riqueza de la mezcla, y aspectos que involucran el diseño de la cámara de combustión.



**Fig 5.1.** Fases del proceso de combustión en MECH.

**Fase inicial I.-** Comienza prácticamente con el salto de la chispa y la duración de este período depende de las características químicas del combustible ya que trabajos de investigación muestran que dependiendo del tipo de combustible empleado, pueden presentarse demoras en el crecimiento de la presión que señalan un proceso de combustión con una velocidad de propagación muy lenta que se atribuye a la complejidad de la reacción química. Por otro lado, existe otra demora relacionada con la preparación física de la mezcla. Adicionalmente la cantidad de masa que se quema en la cercanía de los electrodos es muy pequeña y se considera que el pequeño incremento de presión observado es ocasionado mayormente por el propio proceso de compresión. Como momento en que esta fase finaliza se considera el punto donde se observa claramente la separación entre los diagramas sin y con combustión. En función de la cantidad de masa quemada en esta fase se estima que se libera un 3% de la energía total contenida en el combustible.

**Fase principal II.-** Abarca desde el denominado punto de separación hasta el instante en que se alcanza la presión máxima. Se denomina a esta fase como la fase principal de la combustión en vista de que dependiendo de su adecuado desarrollo alrededor del PMS el motor será capaz de aprovechar mejor o peor la energía del combustible. Es deseable por lo tanto que los puntos de inicio y fin de esta fase sean lo más simétricos que sea posible respecto a la posición del PMS, lo que requiere la determinación exacta del ángulo de salto de chispa o ángulo de avance del encendido. Este ángulo

debe ser mayor mientras mayor sea la duración de la fase inicial y mientras mas lento sea el desarrollo de la combustión. Cuando el aumento de presión durante esta fase es muy elevado se considera que el funcionamiento del motor es muy rígido, lo que ocasiona problemas mecánicos relacionados con la resistencia del mecanismo cilindro-pistón. Para el instante en que se alcanza la máxima presión se estima que se ha liberado un 75% de la energía del combustible.

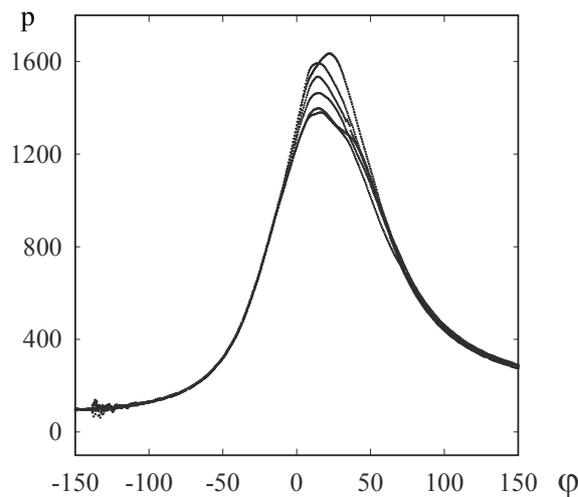
**Fase final III.-** El hecho de que la temperatura media de los gases en el cilindro del motor continué aumentando después de que la presión máxima ha sido alcanzada, revela que el proceso de combustión no ha finalizado. Por convención se considera que esta fase abarca desde el punto de presión máxima hasta el instante en que se alcanza la temperatura máxima. En este momento la llama está muy cerca de las paredes de la cámara y tanto las pérdidas de calor hacia las paredes como el incremento continuo de volumen no permiten que la presión continúe en aumento. En esta fase se estima que se alcanza un 85% del calor liberado tomando en cuenta el porcentaje de calor perdido por combustión incompleta y a través de las paredes. Cuando el funcionamiento del motor es a media carga o con mezclas empobrecidas, la máxima liberación de energía en el punto de presión máxima no excede el 50% originando una combustión muy prolongada durante la carrera de expansión que tiende a causar mayor aumento en la temperatura de los gases de escape.

### **5.3 Variación cíclica de presión**

Con este término se conoce a un fenómeno característico de MECH y que se presenta como fluctuaciones de la presión durante la evolución del proceso de combustión de ciclos sucesivos, ver Fig. 5.2. La causa principal a la cual se atribuye esta anomalía de la combustión se relaciona con las variaciones en la cantidad de aire y combustible admitido al cilindro del motor. Debido a que en algunos casos el grado de dispersión de presión es muy elevado y puede dar origen a ciclos con apagado de la llama se considera que adicionalmente otro factor contribuyente son las fluctuaciones de riqueza de la mezcla junto con la presencia de gases residuales en las cercanías de la bujía.

Experimentos realizados en MECH revelan que como medida para disminuir la variación de presión es recomendable trabajar el motor con mezclas cuya riqueza esté próxima a su valor estequiométrico, lo anterior se fundamenta en que los ciclos de trabajo bajo estas condiciones muestran desarrollos de potencia más elevados, mayor estabilidad de funcionamiento

del motor y mayor repetibilidad. Las razones que justifican este comportamiento se basan en que las mezclas teóricas proporcionan un aumento en la velocidad de combustión laminar y una mejora en el desprendimiento de calor, lo que seguramente permite que se alcancen las máximas  $T$  y  $p$  en el ciclo. Todo lo anterior se traduce en un efecto conjunto que acelera la velocidad de la combustión durante la fase principal con lo cual se obtienen mayores  $dp/d\phi$  en las cercanías del PMS. El empleo de mezclas pobres en MECH por otro lado causa mayores problemas de dispersión cíclica de presión, presentándose problemas de estabilidad en el funcionamiento del motor con la consecuente pérdida de potencia. Es importante por otro lado considerar la limitación en términos de expulsión de especies químicas contaminantes ( $CO$ ,  $NO$ ) al medio ambiente que tiene el empleo de mezclas estequiométricas o ligeramente enriquecidas para obtener la máxima liberación de energía, lo anterior es igualmente aplicable a los casos donde en el motor se emplean mezclas pobres ya que los ciclo con apagado de la llama contribuyen con la expulsión de gran cantidad de hidrocarburos no quemados, HC.



**Fig 5.2.** Proceso de combustión en MECH con presencia de dispersión cíclica de presión.

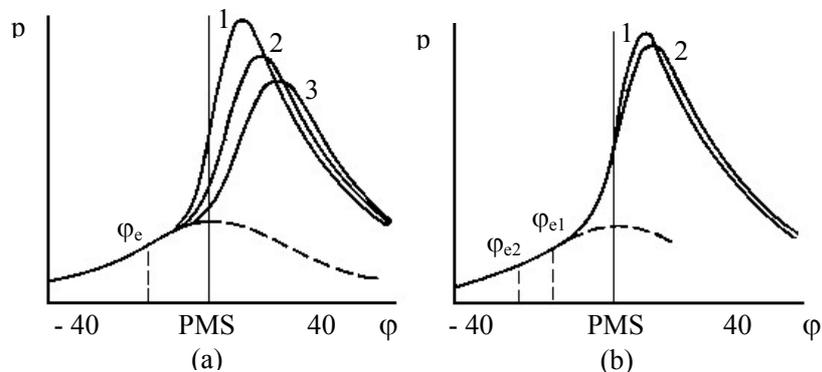
#### 5.4 Factores que afectan la combustión en MECH

**Composición de la mezcla.-** La composición de la mezcla afecta la producción de potencia por el motor; se puede apreciar que las mezclas ligeramente enriquecidas hacen que el funcionamiento del motor sea mas

estable y robusto. Como se mencionó anteriormente la variación cíclica de presión en el cilindro de MECH con carburador para funcionamientos con  $\phi = 1.05$  es mucho menor que en los casos de mezcla mas pobre o mas rica. Este comportamiento revela el máximo desarrollo de potencia en el motor cuando éste emplea mezcla teórica.

**Relación de compresión.-** Un aumento en la relación de compresión mejora las condiciones de presión y temperatura para el momento del encendido, de esta manera se reduce la duración de la fase inicial de la combustión. Sin embargo un incremento elevado de la relación de compresión puede alargar la duración de la fase residual ya que aumenta la cantidad de mezcla que se quema en las cercanías de las paredes, disminuyendo el coeficiente de desprendimiento de calor en los puntos de máxima presión y temperatura.

**Revoluciones del motor.-** Al aumentar la velocidad del eje del motor disminuye el tiempo para completar la combustión sin que varíe el numero de grados correspondiente, aumenta la turbulencia de la mezcla de trabajo y esto contribuye a aumentar la velocidad de propagación de la llama en la fase principal de la combustión.



**Fig 5.3.** Influencias del incremento de rpm sobre la combustión.

Como consecuencia de lo anterior al incrementar las rpm del motor para una composición de mezcla constante y un ángulo de avance constante el desarrollo del proceso de combustión se alargará ocasionando un mayor desplazamiento de la presión máxima durante la carrera de expansión, ver Fig. 5.3a. Para corregir este inconveniente el motor requiere de un

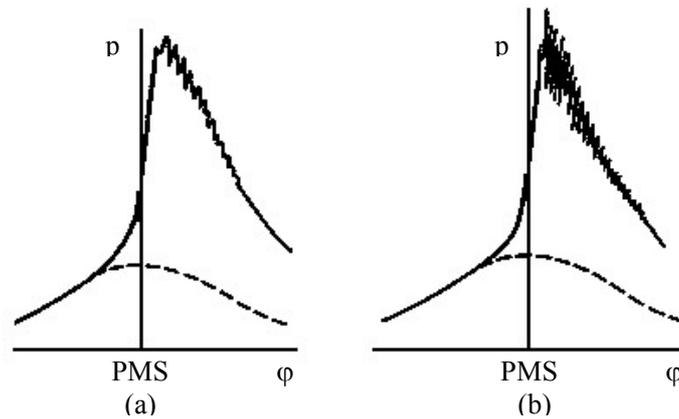
mecanismo que modifique el ángulo de salto de chispa en función del incremento de las rpm, ver Fig. 5.3b.

**Carga del motor.-** Una disminución en el porcentaje de apertura de mariposa, como consecuencia de una reducción de carga, ocasiona pérdidas de potencia debido al deterioro del proceso de combustión ocasionado por la mayor dilución de la mezcla fresca con gases residuales y el desarrollo de menores presiones de trabajo. El funcionamiento con cargas parciales aumenta la duración de la fase inicial y hace menos estable el proceso de combustión, lo que trae como consecuencia un aumento en el consumo de combustible. Para reducir en parte los inconvenientes producidos el motor debe tener un mecanismo que modifique el ángulo de salto de chispa a cargas parciales.

### 5.5 Combustión anormal en MECH

A continuación se presenta un resumen de algunas de las principales anomalías que se presentan durante el desarrollo real del proceso de combustión en MECH. Las características más importantes relacionadas con la aparición de cada una de ellas son descritas brevemente, resaltando los aspectos físicos que son considerados como su origen.

**Detonación.-** Es ocasionada (ver Fig. 5.3) por el encendido rápido y brusco de la mezcla que se encuentra en las zonas más alejadas de la cámara de combustión, a las cuales la llama llega en última instancia. Durante el proceso de combustión los productos comprimen la mezcla fresca



**Fig 5.4.** Características de la detonación en MECH: a) débil, b) intensa.

calentándola localmente y causando que en ella se alcancen temperaturas mayores que las de autoinflamación.

El funcionamiento del motor bajo estas condiciones puede causar serios daños debido a que las altas temperaturas características del fenómeno pueden llegar a fundir porciones de la cara del pistón.

Los factores que contribuyen a la aparición de este fenómeno son: las altas relaciones de compresión, grandes avances de encendido, funcionamiento continuo del motor con riquezas cercanas a la de máxima potencia, malas condiciones de enfriamiento y presencia de puntos calientes. Según la Fig. 5.4 la detonación se pone de manifiesto en el diagrama de presión hacia el final del proceso de combustión revelando una serie de picos de presión con una frecuencia que depende de su intensidad.

En los MECH actuales el empleo de relaciones de compresión elevadas con la finalidad de aumentar la potencia del motor es de uso común, sin embargo este aumento se ha limitado debido a que esto ocasiona incremento de la temperatura al final de la compresión, lo cual actúa como catalizador acelerando la tendencia explosiva de la mezcla combustible aire. Por esta razón en estos motores se ha recurrido al empleo de combustibles con alta resistencia a la combustión detonante o se ha mejorado su calidad mediante la adición de compuestos químicos para aumentar su poder antidetonante.

Por lo anterior el número de octano de la gasolina es un indicador de la tendencia a la detonación de la misma y tiene gran importancia en el diseño del motor.

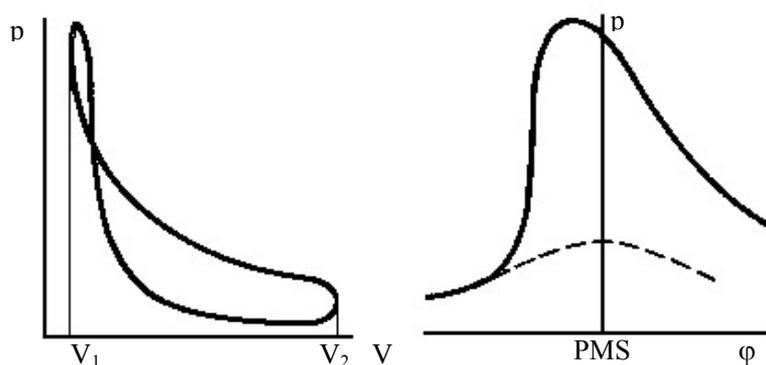
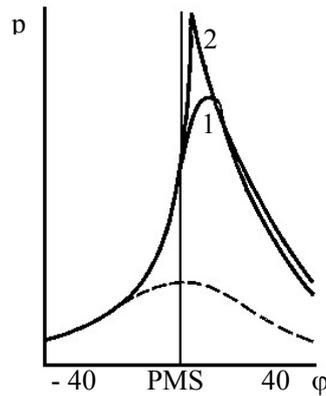


Fig 5.5. Característica del autoencendido anticipado en MECH.

**Autoencendido anticipado.-** Es un fenómeno que se presenta antes de que ocurra el salto de chispa, ver Fig. 5.5, y sus causas principales son los puntos calientes como: electrodos de la bujía, cabezales de la válvula de escape y partículas de carbonilla. Como consecuencia de lo anterior se presenta el recalentamiento del motor ocasionado por la compresión de estos gases calientes.

**Autoencendido retrasado.-** Este problema, ver Fig. 5.6, ocurre después del salto de chispa en la bujía y su origen se debe a la presencia de partículas de carbonilla incandescentes en MECH con altas relaciones de compresión. El frente de llama adicional acelera bruscamente el quemado durante la fase principal de la combustión ocasionando funcionamientos muy severos del motor debido a los aumentos de presión,  $dp/d\phi$ .



**Fig 5.6.** Combustión en MECH: (1) Proceso normal. (2) Proceso con autoencendido retrasado.

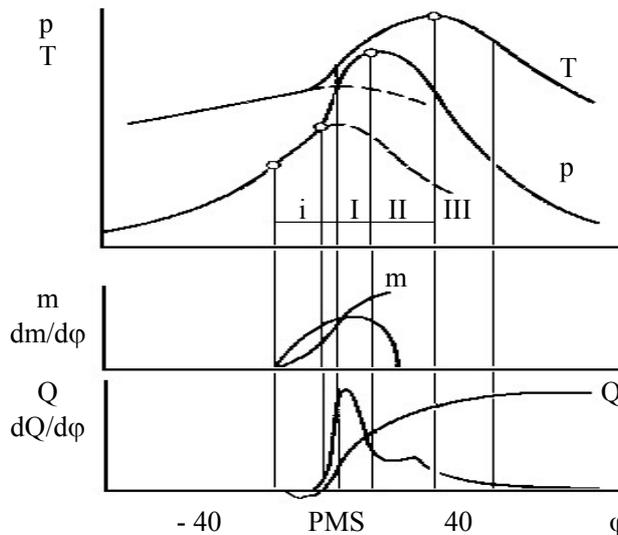
**Autoencendido por compresión.-** Este fenómeno ocurre después de un funcionamiento continuo en motores que poseen altas relaciones de compresión. Generalmente se presenta cuando al desconectar el sistema de encendido el motor por inercia al continuar girando a baja velocidad succiona combustible y las piezas recalentadas pueden ser puntos de ignición que no permiten que el motor se apague.

### 5.6 Combustión en MEC

De manera similar al caso del MECH en MEC convencionalmente la combustión se divide en varias fases como se muestra en la Fig. 5.7, donde

se señalan en el diagrama de presión los puntos específicos que ayudan a identificar el comienzo y el fin de cada fase. Para que en un MEC se presenten los primeros focos de inflamación se requieren además de las condiciones adecuadas de presión y temperatura, una apropiada calidad del combustible y un buen funcionamiento del sistema de inyección.

**Retardo a la inflamación: (i).**- Es un período de tiempo que abarca desde el inicio de la inyección hasta el punto de separación de los diagramas con y sin combustión. Durante este tiempo una porción del combustible atomizado se vaporiza y mezcla con el aire en movimiento, y cuando se alcanzan valores de riqueza de la mezcla propicios se presentan los focos de inflamación en las diversas zonas de la cámara de combustión alrededor del cono de inyección. Se considera que en este tiempo no hay combustión propiamente dicha sino preparación de la mezcla para el inicio de la misma. Un inicio de inyección muy anticipado respecto al PMS puede ocasionar fuertes explosiones para el momento en el cual comience realmente la combustión debido a la gran cantidad de combustible acumulado.



**Fig 5.7.** Fases del proceso de combustión en MEC, diagramas de masa quemada y calor liberado.

**Combustión rápida: (I).**- Abarca desde el punto de separación hasta el punto de presión máxima y debido a la cantidad de combustible acumulado que se quema y a la participación del combustible que esta siendo inyectado, en los diagramas se observa un crecimiento rápido de

presión. En esta fase la plenitud del proceso de combustión se debe mayormente a las características de difusión entre los vapores de combustible y el aire fresco, el proceso de liberación de energía en esta fase crece rápidamente mostrando un pico bastante elevado. Para cuando se alcanza la presión máxima si el motor funciona a plena carga con un ciclo de trabajo bien organizado se estima un 33% de liberación de energía.

**Combustión lenta: (II).**- Al continuar la combustión se observa una reducción de presión no muy significativa con poca crecimiento del diagrama de liberación de calor hasta el punto donde se alcanza la temperatura máxima. El desarrollo del proceso de combustión en esta fase está dominado por las condiciones de mezclado entre los vapores de combustible y el aire fresco. El continuo movimiento del aire es imprescindible para desalojar los gases quemados y permitir el mezclado de los reactantes. La cantidad de energía liberada para el momento en el que se alcanza la temperatura máxima está entre un 70 a 80% del total que posee el combustible.

**Combustión residual: (III).**- Según se aprecia en el diagrama de liberación de energía la combustión continúa aún después de haberse alcanzado la temperatura máxima desarrollándose en una parte considerable de la carrera de expansión. Lo anterior sucede debido al quemado tardío de porciones de combustible localizadas en zonas de sobre-enriquecimiento local. El desarrollo de esta fase no es deseable pero por las características del proceso de combustión en MEC es inevitable, su duración puede alcanzar de 70 a 80 ° de giro del cigüeñal y debido a la falta de oxígeno y presencia de gran cantidad de gases residuales el proceso de liberación de energía empeora bruscamente.

### **5.7 Factores que afectan la combustión en MEC**

**Calidad del combustible.**- Para que el proceso de combustión se inicie rápidamente y con un incremento de presión muy suave es necesario utilizar combustibles de buena calidad o sea con número de cetano alto. Los combustibles diesel que cumplen con esta característica poseen un alto porcentaje de hidrocarburos parafínicos. Durante el proceso de vaporización influyen otras propiedades del combustible como la viscosidad, tensión superficial y la volatilidad, las cuales tienen influencia sobre la velocidad de formación de la mezcla.

**Relación de compresión.**- El aumento de la relación de compresión mejora las condiciones de  $p$  y  $T$  para el momento en el que se da la

inyección del combustible, disminuyendo el retraso a la inflamación, aumentando la velocidad de combustión y logrando un funcionamiento más suave del motor. Sin embargo, las altas relaciones de compresión requieren tanto de mayor resistencia mecánica como mayor robustez del motor.

**Angulo de avance de inyección.-** Un ángulo de avance de inyección muy pequeño ocasiona funcionamientos más suaves en el motor debido a que las altas  $p$  y  $T$  aseguran un rápido encendido con retrasos muy cortos, pero la potencia desarrollada disminuye y aumenta la cantidad de combustible que se quema durante la carrera de expansión. El valor óptimo depende de la relación de compresión,  $p$  y  $T$  iniciales del aire, características del sistema de inyección y rpm.

**Calidad de pulverización.-** Esta aumenta con la presión de inyección, reduciendo los retrasos a la inflamación, pero esto dificulta el grado de penetración del chorro de combustible, lo que puede empeorar el proceso de combustión.

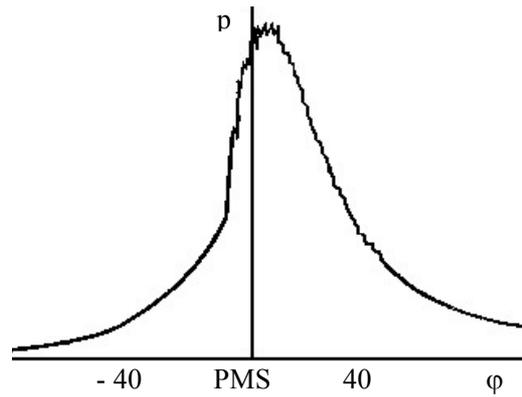
**Tiempo de inyección.-** Para mayor producción de potencia puede requerirse una disminución en la duración de la inyección pero manteniendo aproximadamente invariable el suministro ciclo a ciclo, ya que con esto se consigue aumentar la velocidad de crecimiento de la presión  $dp/d\phi$ .

**Revoluciones del motor.-** Aumentar las rpm mejora las condiciones de pulverización del combustible y las condiciones de turbulencia del aire; sin embargo, el tiempo de retraso de inyección aumenta y como consecuencia es necesario adelantar el ángulo de avance de inyección para mantener el desarrollo de la presión máxima en las cercanías del PMS. De forma similar que en MECH, este motor requiere de un mecanismo de avance pero en esta caso, para la inyección del combustible.

### **5.8 Problemas de combustión en MEC**

**Golpeteo metálico.-** Cuando se trabaja en MEC con combustibles diesel cuyo período de retraso a la inflamación es muy grande, se presenta acumulación de una gran cantidad de combustible para el instante en que debe ocurrir el fenómeno de autoencendido; lo anterior ocasiona que se mejoren las condiciones de homogeneidad de la mezcla para encendidos de tipo explosivo. Estos encendidos van acompañados de ondas de choque que originan vibraciones de presión que se observan en el diagrama  $p-\phi$  al principio del proceso de combustión, ver Fig. 5.8. Esta condición de trabajo eleva la temperatura en el interior del cilindro y contribuye positivamente a

eliminar las vibraciones de presión debido a que disminuye el período de retardo a la inflamación. Debido a lo anterior, a diferencia del problema de detonación en MECH el golpeteo metálico en MEC tiende a desaparecer.



**Fig 5.8.** Variación de la presión en el cilindro de un MEC cuando se presentan características del golpeteo metálico.

---

**Bibliografía**

1. Benson, R. S., *Advanced Engineering Thermodynamics*. 1977
  2. Boles, C., *Termodinámica*. Mc GrawHill. 1996.
  3. Capetti, A., *Motori Termici*. 1967.
  4. De Imperial, J. M., *Sobrealimentación de Motores*. 1979.
  5. Desantes, J. M. y Lapuerta, M., *Fundamentos de Combustión*. Universidad Politécnica de Valencia., 1991.
  6. Heywood, J. B., *Internal Combustion Engine Fundamentals*. Mc Graw Hill 1988.
  7. Jovaj, M.S., *Motores de Automóvil*. Editorial MIR. 1982.
  8. Kuo, K. K., *Principles of Combustion*. John Wiley & Sons. 1986.
  9. L. R. Lilly., *Diesel Engine Reference Book*. 1985.
  10. *Motores Diesel*. Editorial Blume. Segunda Edición. 1973.
  11. Obert, E. F., *Motores de Combustión Interna*. 1980.
  12. Lapuerta, M. A. y Hernández J. J., *Tecnologías de la Combustión*. Universidad Castilla de la Mancha. 1998.
  13. Lukanin, V. N., *Motores de Combustión Interna*. Editorial MIR 1982.
  14. Salvi, G., *La Combustión Teoría y Aplicaciones*. Editorial Dossat. 1984.
  15. Soloukhin, R. I., *Measurement Techniques in Heat and Mass Transfer*. 1885.
  16. Taylor, C. F., *The Internal Combustion Engine*. 1961.
  17. Wark, K., *Termodinámica*. Mc Graw Hill. 1984.
-



---

**Hemerografia**

1. Arcoumanis, C. and Whitelaw, J. H., "Are Steady Flow Inlet Boundary Conditions Valid for Engine Cylinder Calculations ?," CMT 8724.
  2. Borman, G. and Nishiwaki, K., "Internal Combustion Engine Heat Transfer," Prog. Energy Comb. Sci., 1987.
  3. Callahan, T. J., Yost, D. M. and Ryan III, T. W., "Acquisition and Interpretation of Diesel Engine Heat Release Data," SAE Paper 852068, 1968.
  4. Heywood, J. B., "Fluid Motion within the Cylinder of Internal Combustion Engines," Journal of Fluids Eng. 1987.
  5. Heywood, J. B., "Engine Combustion Modelling - An Overview," MIT., 1980.
  6. James, E. H., "Combustion Modelling In Spark Ignition Engines," Automotive Engineer, 1984.
  7. Lancaster, D. R., Krieger, R. B., and Lienesch, J. H., "Measurement and Analysis of Engine Pressure Data," SAE Paper 750026, 1975.
  8. Lavoie, G. A., Heywood, J. B., and Keck, J. C., "Experimental and Theoretical Study of Nitric Oxide Formation in Internal Combustion Engines," Comb. Sci. and Tech., 1970.
  9. Ronald, D. M. and Miao, S., "Combustion Efficiency of Spark Ignition Engines," Int. J. Of Vehicle Design, 1987.
  10. Rasihhan, Y. and Wallace F. J., "Temperature Transients of Engine Combustion Chamber Walls - I-II-III-IV., 1991.
-



---

**Anexos**

1. Tabla A1. Productos de combustión.
  2. Tabla A2. Calor específico de productos de combustión.
  3. Tabla A3. Diferencia de entalpía de productos de combustión.
  4. Tabla A4. Entropía de productos de combustión.
  5. Tabla A5. Función de Gibbs de productos de combustión.
  6. Tabla A6. Coeficientes para cálculo de propiedades termodinámicas de especies químicas.
  7. Tabla A7. Propiedades de hidrocarburos combustibles.
  8. Tabla A8. Coeficientes para cálculo de propiedades termodinámicas de combustibles.
  9. Tabla A9. Logaritmo base e de la constante de equilibrio químico K.
  10. Tabla A10. Coeficientes para el cálculo del logaritmo base e de la constante de equilibrio químico K.
  11. Tabla A11. Constantes para reacción global de combustión.
-



















































**Tabla A1. Productos de combustión.**

Productos	PM kg/kmol	$\bar{h}_f^\circ @ 298 \text{ K y } 1 \text{ atm.}$ kJ/kmol
CO	28.010	-110541
CO <sub>2</sub>	44.011	-393546
H <sub>2</sub>	2.016	0
H	1.008	217977
OH	17.007	38985
H <sub>2</sub> O	18.016	-241845
N <sub>2</sub>	28.013	0
N	14.007	472629
NO	30.006	90297
NO <sub>2</sub>	46.006	33098
O <sub>2</sub>	31.999	0
O	16.000	249197

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A2. Calor específico de productos de combustión,  $c_p$ , (kJ/kmol K).**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
200	28.687	32.387	28.522	20.786	30.140	32.255	28.793	20.790	29.374	32.936	28.473	22.477
298	29.072	37.198	28.871	20.786	29.932	33.448	29.071	20.786	29.728	36.881	29.315	21.899
300	29.078	37.280	28.877	20.786	29.928	33.468	29.075	20.786	29.735	36.949	29.331	21.890
400	29.433	41.276	29.120	20.786	29.718	34.437	29.319	20.786	30.103	40.331	30.210	21.500
500	29.857	44.569	29.275	20.786	29.570	35.337	29.636	20.786	30.570	43.227	31.114	21.256
600	30.407	47.313	29.375	20.786	29.527	36.288	30.086	20.786	31.174	45.737	32.030	21.113
700	31.089	49.617	29.461	20.786	29.615	37.364	30.684	20.786	31.908	47.913	32.927	21.033
800	31.860	51.550	29.581	20.786	29.844	38.587	31.394	20.786	32.715	49.762	33.757	20.986
900	32.629	53.136	29.792	20.786	30.208	39.930	32.131	20.786	33.489	51.243	34.454	20.952
1000	33.255	54.360	30.160	20.786	30.682	41.315	32.762	20.786	34.076	52.271	34.936	20.915
1100	33.725	55.333	30.625	20.786	31.186	42.638	33.258	20.792	34.483	52.989	35.270	20.898
1200	34.148	56.205	31.077	20.786	31.662	43.874	33.707	20.795	34.850	53.625	35.593	20.882
1300	34.530	56.984	31.516	20.786	32.114	45.027	34.113	20.795	35.180	54.186	35.903	20.867
1400	34.872	57.677	31.943	20.786	32.540	46.102	34.477	20.793	35.474	54.679	36.202	20.854
1500	35.178	58.292	32.356	20.786	32.943	47.103	34.805	20.790	35.737	55.109	36.490	20.843
1600	35.451	58.836	32.758	20.786	33.323	48.035	35.099	20.786	35.972	55.483	36.768	20.834
1700	35.694	59.136	33.146	20.786	33.682	48.901	35.361	20.782	36.180	55.805	37.036	20.827

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A2. Calor específico de productos de combustión,  $c_p$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
1800	35.910	59.738	33.522	20.786	34.019	49.705	35.595	20.779	36.364	56.082	37.296	20.822
1900	36.101	60.108	33.885	20.786	34.337	50.451	35.803	20.777	36.527	56.318	37.546	20.820
2000	36.271	60.433	34.236	20.786	34.635	51.143	35.988	20.776	36.671	56.517	37.788	20.819
2100	36.421	60.717	34.575	20.786	34.915	51.784	36.152	20.778	36.797	56.685	38.023	20.821
2200	36.553	60.966	34.901	20.786	35.178	52.378	36.298	20.783	36.909	56.826	38.250	20.825
2300	36.670	61.185	35.216	20.786	35.425	52.927	36.428	20.791	37.008	56.943	38.470	20.831
2400	36.774	61.378	35.519	20.786	35.656	53.435	36.543	20.802	37.095	57.040	38.684	20.840
2500	36.867	61.548	35.811	20.786	35.872	53.905	36.645	20.818	37.173	57.121	38.891	20.851
2600	36.950	61.701	36.091	20.786	36.074	54.340	36.737	20.838	37.242	57.188	39.093	20.865
2700	37.025	61.839	36.361	20.786	36.263	54.742	36.820	20.864	37.305	57.244	39.289	20.881
2800	37.093	61.965	36.621	20.786	36.439	55.115	36.895	20.895	37.362	57.291	39.480	20.899
2900	37.155	62.083	36.871	20.786	36.604	55.459	36.964	20.931	37.415	57.333	39.665	20.920
3000	37.213	62.194	37.112	20.786	36.759	55.779	37.028	20.974	37.464	57.371	39.846	20.944
3100	37.268	62.301	37.343	20.786	36.903	56.076	37.088	21.024	37.511	57.406	40.023	20.970
3200	37.321	62.406	37.566	20.786	37.039	56.353	37.144	21.080	37.556	57.440	40.195	20.998
3300	37.372	62.510	37.781	20.786	37.166	56.610	37.198	21.143	37.600	57.474	40.362	21.028
3400	37.422	62.614	37.989	20.786	37.285	56.851	37.251	21.214	37.643	57.509	40.526	21.061

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A2. Calor específico de productos de combustión,  $c_p$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
3500	37.471	62.718	38.190	20.786	37.398	57.076	37.302	21.292	37.686	57.546	40.686	21.095
3600	37.521	62.825	38.385	20.786	37.504	57.288	37.352	21.378	37.729	57.584	40.842	21.132
3700	37.570	62.932	38.574	20.786	37.605	57.488	37.402	21.472	37.771	57.624	40.994	21.171
3800	37.619	63.041	38.759	20.786	37.701	57.676	37.452	21.575	37.815	57.665	41.143	21.212
3900	37.667	63.151	38.939	20.786	37.793	57.856	37.501	21.686	37.858	57.708	41.287	21.254
4000	37.716	63.261	39.116	20.786	37.882	58.026	37.549	21.805	37.900	57.750	41.429	21.299
4100	37.764	63.369	39.291	20.786	37.968	58.190	37.597	21.934	37.943	57.792	41.566	21.345
4200	37.810	63.474	39.464	20.786	38.052	58.346	37.643	22.071	37.984	57.831	41.700	21.392
4300	37.855	63.575	39.636	20.786	38.135	58.496	37.688	22.217	38.023	57.886	41.830	21.441
4400	37.897	63.669	39.808	20.786	38.217	58.641	37.730	22.372	38.060	57.895	41.957	21.490
4500	37.936	63.753	39.981	20.786	38.300	58.781	37.768	22.536	38.093	57.915	42.079	21.541
4600	37.970	63.825	40.156	20.786	38.382	58.916	37.803	22.709	38.122	57.925	42.197	21.593
4700	37.998	63.881	40.334	20.786	38.466	59.047	37.832	22.891	38.146	57.922	42.312	21.646
4800	38.019	63.918	40.516	20.786	38.552	59.173	37.854	23.082	38.162	57.902	42.421	21.699
4900	38.031	63.932	40.702	20.786	38.640	59.295	37.868	23.282	38.171	57.862	42.527	21.752
5000	38.033	63.919	40.895	20.786	38.732	59.412	37.873	23.491	38.170	57.798	42.627	21.805

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A3. Diferencia de entalpía de productos de combustión,  $(\bar{h}^{\circ}(T) - \bar{h}_f^{\circ}(298))$ , (kJ/kmol).**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
200	-2835	-3423	-2818	-2040	-2948	-3227	-2841	-2040	-2901	-3432	-2836	-2176
298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300	54	69	53	38	55	62	54	38	55	68	54	41
400	2979	4003	2954	2117	3037	3458	2973	2117	3046	3937	3031	2209
500	5943	8301	5874	4196	6001	6947	5920	4196	6079	8118	6097	4345
600	8955	12899	8807	6274	8955	10528	8905	6274	9165	12569	9254	6463
700	12029	17749	11749	8353	11911	14209	11942	8353	12318	17255	12503	8570
800	15176	22810	14701	10431	14883	18005	15046	10431	15549	22141	15838	10671
900	18401	28047	17668	12510	17884	21930	18222	12510	18860	27195	19250	12768
1000	21697	33425	20664	14589	20928	25993	21468	14589	22241	32375	22721	14861
1100	25046	38911	23704	16667	24022	30191	24770	16668	25669	37638	26232	16952
1200	28440	44488	26789	18746	27164	34518	28118	18747	29136	42970	29775	19041
1300	31874	50149	29919	20824	30353	38963	31510	20826	32638	48361	33350	21128
1400	35345	55882	33092	22903	33586	43520	34939	22906	36171	53805	36955	23214
1500	38847	61681	36307	24982	36860	48181	38404	24985	39732	59295	40590	25299
1600	42379	67538	39562	27060	40174	52939	41899	27064	43317	64825	44253	27383
1700	45937	73446	42858	29139	43524	57786	45423	29142	46925	70390	47943	29466

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A3. Diferencia de entalpía de productos de combustión, ( $\bar{h}^{\circ}(T) - \bar{h}_f^{\circ}(298)$ ), (kJ/kmol). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
1800	49517	79399	46191	31217	46910	62717	48971	31220	50552	75984	51660	31548
1900	53118	85392	49562	33296	50328	67725	52541	33298	54197	81605	55402	33630
2000	56737	91420	52968	35375	53776	72805	56130	35376	57857	87247	59169	35712
2100	60371	97477	56408	37453	57254	77952	59738	37453	61531	92907	62959	37794
2200	64020	103562	59882	39532	60759	83160	63360	39531	65216	98583	66773	39877
2300	67682	109670	63388	41610	64289	88426	66997	41610	68912	104271	70609	41959
2400	71354	115798	66925	43689	67843	93744	70645	43690	72617	109971	74467	44043
2500	75036	121944	70492	45768	71420	99112	74305	45771	76331	115679	78346	46127
2600	78727	128107	74087	47846	75017	104524	77974	47853	80052	121394	82245	48213
2700	82426	134284	77710	49925	78634	109979	81652	49938	83779	127116	86164	50300
2800	86132	140474	81359	52003	82269	115472	85338	52026	87513	132843	90103	52389
2900	89844	146677	85033	54082	85922	121001	89031	54118	91251	138574	94060	54480
3000	93562	152891	88733	56161	89590	126563	92730	56213	94995	144309	98036	56574
3100	97287	159116	92455	58239	93273	132156	96436	58313	98744	150048	102029	58669
3200	101016	165351	96201	60318	96970	137777	100148	60418	102498	155791	106040	60768
3300	104751	171597	99968	62396	100681	143426	103865	62529	106255	161536	110068	62869
3400	108490	177853	103757	64475	104403	149099	107587	64647	110018	167285	114112	64973

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A3. Diferencia de entalpía de productos de combustión, ( $\bar{h}^{\circ}(T) - \bar{h}_f^{\circ}(298)$ ), (kJ/kmol). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
3500	112235	184120	107566	66554	108137	154795	111315	66772	113784	173038	118173	67081
3600	115985	190397	111395	68632	111882	160514	115048	68905	117555	178795	122249	69192
3700	119739	196685	115243	70711	115638	166252	118786	71048	121330	184555	126341	71308
3800	123499	202983	119109	72789	119403	172011	122528	73200	125109	190319	130448	73427
3900	127263	209293	122994	74868	123178	177787	126276	75363	128893	196088	134570	75550
4000	131032	215613	126897	76947	126962	183582	130028	77537	132680	201861	138705	77678
4100	134806	221945	130817	79025	130754	189392	133786	79724	136473	207638	142855	79810
4200	138585	228287	134755	81104	134555	195219	137548	81924	140269	213419	147019	81947
4300	142368	234640	138710	83182	138365	201061	141314	84139	144069	219204	151195	84088
4400	146156	241002	142682	85261	142182	206918	145085	86368	147873	224992	155384	86235
4500	149948	247373	146672	87340	146008	212790	148860	88613	151681	230783	159586	88386
4600	153743	253752	150679	89418	149842	218674	152639	90875	155492	236575	163800	90543
4700	157541	260138	154703	91497	153865	224573	156420	93155	159305	242367	168026	92705
4800	161342	266528	158746	93575	157536	230484	160205	95454	163121	248159	172262	94872
4900	165145	272920	162806	95654	161395	236407	163991	97772	166938	253947	176510	97045
5000	168948	279313	166886	97733	165264	242343	167778	100111	170755	259730	180767	99223

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A4. Entropía de productos de combustión,  $s^{\circ}(T)$ , (kJ/kmol K).**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
200	168.02	199.88	119.14	106.31	171.61	175.60	179.96	144.89	198.86	226.02	193.52	152.09
298	197.55	213.74	130.60	114.61	183.60	188.72	191.51	153.19	210.65	239.93	205.04	160.95
300	197.73	213.97	130.77	114.73	183.79	188.92	191.69	153.32	210.84	240.15	205.22	161.08
400	206.14	225.26	139.12	120.71	192.37	198.69	200.09	159.30	219.44	251.26	213.78	167.32
500	212.75	234.83	145.63	125.35	198.98	206.47	206.66	163.94	226.20	260.58	220.62	172.09
600	218.24	243.21	150.98	129.14	204.37	212.99	212.10	167.73	231.83	268.69	226.37	175.95
700	222.98	250.68	155.51	132.35	208.93	218.67	216.78	170.93	236.69	275.90	231.38	179.20
800	227.18	257.44	159.46	135.12	212.89	223.73	220.93	173.71	241.00	282.43	235.83	182.00
900	230.98	263.60	162.95	137.57	216.43	228.35	224.67	176.15	244.90	288.38	239.85	184.47
1000	234.45	269.27	166.11	139.76	219.65	232.63	228.09	178.34	248.46	293.83	243.51	186.680
1100	237.64	274.50	169.00	141.74	222.58	236.63	231.23	180.33	251.73	298.85	246.85	188.67
1200	240.60	279.35	171.69	143.55	225.32	240.40	234.15	182.13	254.75	303.49	249.94	190.49
1300	243.34	283.88	174.19	145.21	227.87	243.96	236.86	183.80	257.55	307.80	252.80	192.16
1400	245.92	288.13	176.54	146.75	230.27	247.33	239.40	185.34	260.17	311.84	255.47	193.71
1500	248.33	292.13	178.76	148.19	232.52	250.55	241.79	186.77	262.62	315.63	257.98	195.15
1600	250.61	295.91	180.86	149.53	234.66	253.62	244.05	188.12	264.94	319.19	260.34	196.49
1700	252.77	299.49	182.86	150.79	236.69	256.56	246.18	189.38	267.12	322.57	262.58	197.75

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A4. Entropía de productos de combustión,  $\bar{s}^{\circ}(T)$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
1800	254.81	302.89	184.77	151.98	238.63	259.37	248.21	190.56	269.20	325.77	264.70	198.94
1900	256.76	306.13	186.59	153.10	240.48	262.08	250.14	191.69	271.17	328.80	266.72	200.07
2000	258.62	309.22	188.33	154.17	242.25	264.69	251.98	192.75	273.05	331.70	268.66	201.14
2100	260.39	312.180	190.01	155.18	243.94	267.20	253.74	193.77	274.84	334.46	270.51	202.15
2200	262.09	315.01	191.63	156.15	245.57	269.62	255.43	194.73	276.55	337.10	272.28	203.12
2300	263.72	317.72	193.19	157.07	247.14	271.96	257.05	195.66	278.20	339.63	273.99	204.05
2400	265.28	320.33	194.69	157.96	248.65	274.23	258.60	196.54	279.77	342.05	275.63	204.93
2500	266.78	322.84	196.15	158.81	250.11	276.42	260.09	197.39	281.29	344.38	277.21	205.78
2600	268.23	325.260	197.56	159.62	251.53	278.54	261.53	198.21	282.75	346.630	278.74	206.60
2700	269.63	327.59	198.93	160.41	252.89	280.60	262.92	199.00	284.15	348.79	280.22	207.39
2800	270.97	329.84	200.25	161.16	254.21	282.60	264.26	199.75	285.51	350.87	281.65	208.15
2900	272.28	332.02	201.54	161.89	255.49	284.54	265.56	200.49	286.82	352.88	283.04	208.88
3000	273.54	334.12	202.80	162.60	256.74	286.42	266.81	201.20	288.09	354.82	284.39	209.59
3100	274.76	336.17	204.02	163.28	257.95	288.25	268.03	201.89	289.32	356.71	285.70	210.28
3200	275.94	338.15	205.21	163.94	259.12	290.04	269.20	202.56	290.51	358.53	286.97	210.95
3300	277.09	340.07	206.37	164.58	260.26	291.78	270.35	203.21	291.67	360.30	288.21	211.59
3400	278.21	341.94	207.50	165.20	261.37	293.47	271.46	203.84	292.79	362.01	289.42	212.22

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A4. Entropía de productos de combustión,  $\bar{s}^{\circ}(T)$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
3500	279.29	343.75	208.60	165.80	262.45	295.12	272.54	204.45	293.89	363.68	290.59	212.83
3600	280.35	345.52	209.68	166.38	263.51	296.73	273.59	205.05	294.95	365.30	291.74	213.43
3700	281.38	347.24	210.73	166.95	264.54	298.31	274.61	205.64	295.98	366.88	292.86	214.01
3800	282.38	348.92	211.76	167.51	265.54	299.84	275.61	206.22	296.99	368.42	293.96	214.57
3900	283.36	350.56	212.77	168.05	266.52	301.34	276.59	206.78	297.97	369.92	295.03	215.12
4000	284.31	352.16	213.76	168.58	267.48	302.81	277.54	207.33	298.93	371.38	296.08	215.66
4100	285.24	353.73	214.73	169.09	268.42	304.24	278.46	207.87	299.87	372.80	297.10	216.19
4200	286.15	355.25	215.68	169.59	269.33	305.65	279.37	208.40	300.78	374.20	298.10	216.70
4300	287.05	356.75	216.61	170.08	270.23	307.02	280.26	208.92	301.68	375.56	299.09	217.21
4400	287.92	358.21	217.52	170.56	271.11	308.37	281.12	209.43	302.55	376.89	300.05	217.70
4500	288.77	359.64	218.42	171.02	271.97	309.69	281.97	209.94	303.41	378.19	300.99	218.18
4600	289.60	361.04	219.30	171.48	272.81	310.98	282.80	210.43	304.24	379.46	301.92	218.65
4700	290.42	362.42	220.17	171.93	273.64	312.25	283.62	210.92	305.06	380.71	302.83	219.12
4800	291.22	363.76	221.02	172.36	274.45	313.49	284.41	211.41	305.87	381.93	303.72	219.58
4900	292.00	365.08	221.85	172.79	275.24	314.72	285.19	211.89	306.66	383.12	304.60	220.030
5000	292.77	366.37	22.68	173.21	276.02	315.92	285.96	212.36	307.43	384.29	305.46	220.46

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A5. Función de Gibbs de productos de combustión,  $\bar{g}_f^\circ(T)$ , (kJ/kmol K).**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
200	-128532	-394126	0	207999	35808	-232779	0	461026	87811	45453	0	237374
298	-137163	-394428	0	203276	34279	-228608	0	455504	86607	51291	0	231778
300	-137328	-394433	0	203185	34250	-228526	0	455398	86584	51403	0	231670
400	-146332	-394718	0	198155	32662	-223929	0	449557	85340	57602	0	225719
500	-155403	-394983	0	192968	31072	-219085	0	443562	84086	63916	0	219605
600	-164470	-395226	0	187657	29494	-214049	0	437446	82828	70285	0	213375
700	-173499	-395443	0	182244	27935	-208861	0	431234	81568	76679	0	207060
800	-182473	-395635	0	176744	26399	-203550	0	424944	80307	83079	0	200679
900	-191386	-395799	0	171169	24885	-198141	0	418590	79043	89476	0	194246
1000	-200238	-395939	0	165528	23392	-192652	0	412183	77778	95864	0	187772
1100	-209030	-396056	0	159830	21918	-187100	0	405732	76510	102242	0	181263
1200	-217768	-396155	0	154082	20460	-181497	0	399243	75241	108609	0	174724
1300	-226453	-396236	0	148291	19017	-175852	0	392721	73970	114966	0	168159
1400	-235087	-396301	0	142461	17585	-170172	0	386171	72697	121313	0	161572
1500	-243674	-396352	0	136596	16164	-164464	0	379595	71423	127651	0	154966
1600	-252214	-396389	0	130700	14753	-158733	0	372996	70149	133981	0	148342
1700	-260711	-396414	0	124777	13352	-152983	0	366377	68875	140303	0	141702

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A5. Función de Gibbs de productos de combustión,  $\bar{g}_f^\circ(T)$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
1800	-269164	-396425	0	118830	11958	-147216	0	359740	67601	146620	0	135049
1900	-277576	-396424	0	112859	10573	-141435	0	353086	66327	152931	0	128384
2000	-285498	-396410	0	106869	9194	-135643	0	346417	65054	159238	0	121709
2100	-294281	-396384	0	100860	7823	-129841	0	339735	63782	165542	0	115023
2200	-302576	-396346	0	94384	6458	-124030	0	333039	62511	171843	0	108329
2300	-310835	-396294	0	88794	5099	-118211	0	326331	61243	178143	0	101627
2400	-319057	-396230	0	82739	3746	-112386	0	319612	59976	184442	0	94618
2500	-327245	-396152	0	76672	2400	-106555	0	312883	58711	190742	0	88203
2600	-335399	-396061	0	70593	1060	-100719	0	306143	57448	197042	0	81483
2700	-343519	-395957	0	64504	-275	-94878	0	299394	56188	203344	0	74757
2800	-351606	-395840	0	58405	-1604	-89031	0	292636	54931	209648	0	68027
2900	-359661	-395708	0	52298	-2927	-83181	0	285870	53677	215955	0	61292
3000	-367684	-395562	0	46182	-4245	-77326	0	279094	52426	222265	0	54554
3100	-375677	-395403	0	40058	-5556	-71467	0	272311	51178	228579	0	47812
3200	-383639	-395229	0	33928	-6862	-65604	0	265519	49934	234898	0	41068
3300	-391571	-395041	0	27792	-8162	-59737	0	258720	48693	241221	0	34320
3400	-399474	-394838	0	21650	-9457	-53865	0	251913	47456	247549	0	27570

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A5. Función de Gibbs de productos de combustión,  $\bar{g}_f^\circ(T)$ , (kJ/kmol K). (cont.)**

T(K)	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H	OH	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	N	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O
3500	-407347	-394620	0	15502	-10745	-47990	0	245099	46222	253883	0	20818
3600	-415192	-394388	0	9350	-12028	-42110	0	238276	44992	260222	0	14063
3700	-423008	-394141	0	3194	-13305	-36226	0	231447	43766	266567	0	7307
3800	-430796	-393879	0	-2967	-14576	-30338	0	224610	42543	272918	0	548
3900	-438557	-393602	0	-9132	-15841	-24446	0	217765	41325	279276	0	-6212
4000	-446291	-393311	0	-15299	-17100	-18549	0	210913	40110	285639	0	-12794
4100	-453997	-393004	0	-21470	-18353	-12648	0	204053	38900	292010	0	-19737
4200	-461677	-392683	0	-27644	-19600	-6742	0	197186	37693	298387	0	-26501
4300	-469330	-392346	0	-33820	-20841	-831	0	190310	36491	304772	0	-33267
4400	-476957	-391995	0	-39998	-22076	5085	0	183427	35292	311163	0	-40034
4500	-484558	-391629	0	-46179	-23306	11005	0	176536	34098	317562	0	-46802
4600	-492134	-391247	0	-52361	-24528	16930	0	169637	32908	323968	0	-53571
4700	-499684	-390851	0	-58545	-25745	22861	0	162730	31721	330381	0	-60342
4800	-507210	-390440	0	-64730	-26956	28796	0	155814	30539	336803	0	-67113
4900	-514710	-390014	0	-70916	-28161	34737	0	148890	29361	343232	0	-73886
5000	-522186	-389572	0	-77103	-29360	40684	0	141956	28187	349670	0	-80659

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A6. Cálculo de propiedades termodinámicas (Sistema C-H-O-N); R<sub>1</sub>: (1000-5000) K, R<sub>2</sub>: (300-1000) K**

$$\bar{c}_p/R_u = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\bar{h}^o/R_u T = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\bar{s}^o/R_u = a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

Prod	T (K)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
CO	R <sub>1</sub>	.03025078E02	.14426885E-02	-.05630827E-05	.10185813E-09	-.06910951E-13	-.14268350E05	.06108217E02
	R <sub>2</sub>	.03262451E02	.15119409E-02	-.03881755E-04	.05581944E-07	-.02474951E-10	-.14310539E05	.04848897E02
CO <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	.04453623E02	.03140168E-01	-.12784105E-05	.02393996E-08	-.16690333E-13	-.04896696E06	-.09553959E01
	R <sub>2</sub>	.02275724E02	.09922072E-01	-.10409113E-04	.06866686E-07	-.02117280E-10	-.04837314E06	.10188488E02
H <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	.02991423E02	.07000644E-02	-.05633828E-06	-.09231578E-10	.15827519E-14	-.08350340E04	-.13551101E01
	R <sub>2</sub>	.03298124E02	.08249441E-02	-.08143015E-05	-.09475434E-09	.04134872E-11	-.10125209E04	-.03294094E02
H	R <sub>1</sub>	.02500000E02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.02547162E06	-.04601176E01
	R <sub>2</sub>	.02500000E02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.02547162E06	-.04601176E01
OH	R <sub>1</sub>	.02882730E02	.10139743E-02	-.02276877E-05	.02174683E-09	-.05126305E-14	.03886888E05	.05595712E02
	R <sub>2</sub>	.03637266E02	.01850910E-02	-.16761646E-05	.02387202E-07	-.08431442E-11	.03606781E05	.13588605E01

Jhon B. Heywood. "Internal Combustion Engine Fundamentals." 1988.

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A6. Cálculo de propiedades termodinámicas (Sistema C-H-O-N) ; R<sub>1</sub>: (1000-5000) K, R<sub>2</sub>: (300-1000) K**

Prod	T (K)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>
H <sub>2</sub> O	R <sub>1</sub>	.02672145E02	.03056293E-01	-.08730260E-05	.12009964E-09	-.06391618E-13	-.02989921E06	.06862817E02
	R <sub>2</sub>	.03386842E02	.03474982E-01	-.06354696E-04	.06968581E-07	-.02506588E-10	-.03020811E06	.02590232E02
N <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	.02926640E02	.14879768E-02	-.05684760E-05	.10097038E-09	-.06753351E-13	-.09227977E04	.05980528E02
	R <sub>2</sub>	.03298677E02	.14082404E-02	-.03963222E-04	.05641515E-07	-.02444854E-10	-.10208999E04	.03950372E02
N	R <sub>1</sub>	.02450268E02	.10661458E-03	-.07465337E-06	.01879652E-09	-.10259839E-14	.05611604E06	.04448758E02
	R <sub>2</sub>	.02503071E02	-.02180018E-03	.05420529E-06	-.05647560E-09	.02099904E-12	.05609890E06	.04167566E02
NO	R <sub>1</sub>	.03245435E02	.12691383E-02	-.05015890E-05	.09169283E-09	-.06275419E-13	.09800840E05	.06417293E02
	R <sub>2</sub>	.03376541E02	.12530634E-02	-.03302750E-04	.05217810E-07	-.02446262E-10	.09817961E05	.05829590E02
NO <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	.04682859E02	.02462429E-01	-.10422585E-05	.01976902E-08	-.13917168E-13	.02261292E05	.09885985E01
	R <sub>2</sub>	.02670600E02	.07838500E-01	-.08063864E-04	.06161714E-07	-.02320150E-10	.02896290E05	.11612071E02
O <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	.03697578E02	.06135197E-02	-.12588420E-06	.01775281E-09	-.11364354E-14	-.12339301E04	.03189165E02
	R <sub>2</sub>	.03212936E02	.11274864E-02	-.05756150E-05	.13138773E-08	-.08768554E-11	-.10052490E04	.06034737E02
O	R <sub>1</sub>	.02542059E02	-.02755061E-03	-.03102803E-07	.04551067E-10	-.04368051E-14	.02923080E06	.04920308E02
	R <sub>2</sub>	.02946428E02	-.16381665E-02	.02421031E-04	-.16028431E-08	.03890696E-11	.02914764E06	.02963995E02

Jhon B. Heywood. "Internal Combustion Engine Fundamentals." 1988.

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A7. Propiedades de hidrocarburos combustibles (298.15 K, 101.3 kPa).**

Formula	Combustible	PM kg/kmol	$\bar{h}_f^\circ$ kJ/kmol	$\bar{g}_f^\circ$ kJ/kmol	$\bar{s}^\circ$ kJ/kmol K	Hi kJ/kg	$h_{fg}$ kJ/kg	Tad K	$\rho_{liq}$ kg/m <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	Metano	16.043	-74831	-50794	186.19	50016	509	2226	300
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno	26.038	226748	209200	200.82	48225	-	2539	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteno	28.054	52283	68124	219.83	47161	-	2369	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	30.069	-84667	-32886	229.49	47489	488	2259	370
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno	42.080	20414	62718	266.94	45784	437	2334	514
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	44.096	-103847	-23489	269.91	46357	425	2267	500
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Buteno	56.107	1172	72036	307.44	45319	391	2322	595
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butano	58.123	-124733	-15707	310.03	45742	386	2270	579
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Penteno	70.134	-20920	78605	347.61	45000	358	2314	641
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Pentano	72.150	-146440	-8201	348.40	45355	358	2272	626
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno	78.113	82927	129658	269.20	40579	393	2342	879
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hexeno	84.161	-41673	87027	385.97	44803	335	2308	673
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	86.177	-167193	209	386.81	45105	335	2273	659
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hepteno	98.188	-62132	95563	424.38	44665	-	2305	-
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Heptano	100.203	-187820	8745	425.26	44926	316	2274	684

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A7. Propiedades de hidrocarburos combustibles (298.15 K, 101.3 kPa). (cont.)**

Formula	Combustible	PM kg/kmol	$\bar{h}_f^\circ$ kJ/kmol	$\bar{g}_f^\circ$ kJ/kmol	$\bar{s}^\circ$ kJ/kmol K	Hi kJ/kg	$h_{fg}$ kJ/kg	Tad K	$\rho_{liq}$ kg/m <sup>3</sup>
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	Octeno	112.214	-82927	104140	462.79	44560	-	2302	-
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octano	114.230	-208447	17322	463.67	44791	300	2275	703
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	Noneno	126.241	-103512	112717	501.24	44478	-	2300	-
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Nonano	128.257	-229032	25857	502.08	44686	295	2276	718
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	Deceno	140.268	-124139	121294	539.65	44413	-	2298	-
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Decano	142.284	-249659	34434	540.53	44602	277	2277	730
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	Undeceno	154.295	-144766	129830	578.06	44360	-	2296	-
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Undecano	156.311	-270286	43012	578.94	44532	265	2277	740
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	Dodeceno	168.322	-165352	138407	616.47	44316	-	2295	-
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Dodecano	170.337	-292162	-	-	44467	256	2277	749

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A8. Cálculo de propiedades termodinámicas de combustibles.**

$$\bar{c}_p \text{ (kJ/kmol K)} = 4.184(a_1 + a_2\theta + a_3\theta^2 + a_4\theta^3 + a_5\theta^{-2})$$

$$\bar{h}^\circ \text{ (kJ/kmol)} = 4184(a_1\theta + \frac{a_2}{2}\theta^2 + \frac{a_3}{3}\theta^3 + \frac{a_4}{4}\theta^4 - a_5\theta^{-1} + a_6)$$

$$\theta = T(\text{K})/1000$$

Formula	Combustible	PM (kg/kmol)	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>8</sub>
CH <sub>4</sub>	Metano	16.043	-0.29149	26.327	-10.610	1.5656	0.16573	-18.331	4.300
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	44.096	-1.4867	74.339	-39.065	8.0543	0.01219	-27.313	8.852
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	86.177	-20.777	210.48	-164.125	52.832	0.56635	-39.836	15.611
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Isooctano	114.230	-0.55313	181.62	-97.787	20.402	-0.03095	-60.751	20.232
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	32.040	-2.7059	44.168	-27.501	7.2193	0.20299	-48.288	5.3375
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol	46.07	6.990	39.741	-11.926	0	0	-60.214	7.6135
C <sub>8.26</sub> H <sub>15.5</sub>	Gasolina	114.8	-24.078	256.63	-201.68	64.750	0.5808	-27.562	17.792
C <sub>7.76</sub> H <sub>13.1</sub>	Gasolina	106.4	-22.501	227.99	-177.26	56.048	0.4845	-17.578	15.232
C <sub>10.8</sub> H <sub>18.7</sub>	Diesel	148.6	-9.1063	246.97	-143.74	32.329	0.0518	-50.128	23.514

Jhon B. Heywood. "Internal Combustion Engine Fundamentals." 1988.

Stephen R. Turns. "An Introduction to Combustion Concepts and Applications." 1996.

**Tabla A9. Logaritmo base e de la constante de equilibrio químico K.**

T (K)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
298	-164.003	-186.963	-367.528	-184.420	-212.075	-207.529	-69.868	-41.355
500	-92.830	-105.623	-213.405	-105.385	-120.331	-115.234	-40.449	-30.725
1000	-39.810	-45.146	-99.146	-46.321	-51.951	-47.052	-18.709	-23.039
1200	-30.878	-35.003	-80.025	-36.363	-40.467	-35.736	-15.082	-21.752
1400	-24.467	-27.741	-66.345	-29.222	-32.244	-27.679	-12.491	-20.826
1600	-19.638	-22.282	-56.069	-23.849	-26.067	-21.656	-10.547	-20.126
1800	-15.868	-18.028	-48.066	-19.658	-21.258	-16.987	-9.035	-19.577
2000	-12.841	-14.619	-41.655	-16.299	-17.406	-13.266	-7.825	-19.136

$$v_A A + v_B B \leftrightarrow v_C C + v_D D; \quad \text{donde} \quad K = \frac{Y_C^{v_C} Y_D^{v_D}}{Y_A^{v_A} Y_B^{v_B}} \left( \frac{p}{p^0} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B}; \quad p^0 = 100 \text{ kPa}$$

- |     |  |     |  |
|-----|--|-----|--|
| (1) | H <sub>2</sub> ↔ 2H                      | (2) | O <sub>2</sub> ↔ 2O                                  |
| (3) | N <sub>2</sub> ↔ 2N                      | (4) | 2H <sub>2</sub> O ↔ 2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> |
| (5) | 2H <sub>2</sub> O ↔ H <sub>2</sub> + 2OH | (6) | 2CO <sub>2</sub> ↔ 2CO + O <sub>2</sub>              |
| (7) | N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ↔ 2NO    | (8) | N <sub>2</sub> + 2O <sub>2</sub> ↔ 2NO <sub>2</sub>  |

Sonntag / Van Wylen. "Introduction to Thermodynamics Classical and Statistical." 1991.

**Tabla A9. Logaritmo base e de la constante de equilibrio químico K. (cont.)**

T (K)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
2200	-10.356	-11.826	-36.404	-13.546	-14.253	-10.232	-6.836	-18.773
2400	-8.280	-9.495	-32.023	-11.249	-11.625	-7.715	-6.012	-18.470
2600	-6.519	-7.520	-28.313	-9.303	-9.402	-5.594	-5.316	-18.214
2800	-5.005	-5.826	-25.129	-7.633	-7.496	-3.781	-4.720	-17.994
3000	-3.690	-4.356	-22.367	-6.184	-5.845	-2.217	-4.205	-17.805
3200	-2.538	-3.069	-19.947	-4.916	-4.401	-0.853	-3.755	-17.640
3400	-1.519	-1.932	-17.810	-3.795	-3.128	0.346	-3.359	-17.496
3600	-0.611	-0.922	-15.909	-2.799	-1.996	1.408	-3.008	-17.369
3800	0.201	-0.017	-14.205	-1.906	-0.984	2.355	-2.694	-17.257
4000	0.934	0.798	-12.671	-1.101	-0.074	3.204	-2.413	-17.157
4500	2.483	2.520	-9.423	0.602	1.847	4.985	-1.824	-16.953
5000	3.724	3.898	-6.816	1.972	3.383	6.397	-1.358	-16.797
5500	4.739	5.027	-4.672	3.098	4.639	7.542	-0.980	-16.678
6000	5.587	5.969	-2.876	4.040	5.684	8.488	-0.671	-16.588

Sonntag / Van Wylen. "Introduction to Thermodynamics Classical and Statistical." 1991.

**Tabla A10. Ajuste de curvas para la constante de equilibrio químico K.**

$$\text{Ln}(K) = \frac{ab + cT^d}{b + T^d}$$

Reacción	a	b	c	d
(1)	-5987.6643	9.0031567	14.6674970	0.9974667
(2)	-6141.7662	10.7505250	15.9503240	1.0101364
(3)	-12179.8760	10.3962170	15.7143150	1.0128735
(4)	-5730.9793	10.8464400	14.0235710	1.0031336
(5)	-6028.1972	12.7570690	16.9100570	1.0147877
(6)	-5182.9532	17.7473100	18.7283050	1.0473563
(7)	-1903.3070	13.94689	2.7678101	1.0293392
(8)	-1053.5888	8.47742430	-15.2848780	1.0177093

Ajuste de curvas para los datos de la tabla 9 usando el modelo MMF del grupo ajuste en "Forma de S."

**Tabla A11. Constantes para reacción global de combustión, (unidades: cm<sup>3</sup>, gmol, s, kcal, K).**

$$\frac{d[\text{combustible}]}{dt} = -AT^n P^m \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) [\text{combustible}]^a [\text{O}_2]^b$$

Combustible	A (un paso)	A (dos pasos)	Ea (kcal/gmol)	a	b
CH <sub>4</sub>	1.3x10 <sup>9</sup>	2.8x10 <sup>9</sup>	48.4	-0.3	1.3
CH <sub>4</sub>	8.3x10 <sup>6</sup>	1.5x10 <sup>7</sup>	30.0	-0.3	1.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.1x10 <sup>12</sup>	1.3x10 <sup>12</sup>	30.0	0.1	1.65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.6x10 <sup>11</sup>	1.0x10 <sup>12</sup>	30.0	0.1	1.65
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.4x10 <sup>11</sup>	8.8x10 <sup>11</sup>	30.0	0.15	1.6
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	6.4x10 <sup>11</sup>	7.8x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.7x10 <sup>11</sup>	7.0x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	5.1x10 <sup>11</sup>	6.3x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5

Gary L. Borman and Kenneth W. Ragland. "Combustion Engineering." 1998.

**Tabla A11. Constantes para reacción global de combustión, (unidades: cm<sup>3</sup>, gmol, s, kcal, K). (cont.)**

$$\frac{d[\text{combustible}]}{dt} = -AT^n P^m \exp\left(-\frac{E_a}{RuT}\right) [\text{combustible}]^a [\text{O}_2]^b$$

Combustible	A (un paso)	A (dos pasos)	Ea (kcal/gmol)	a	b
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4.6x10 <sup>11</sup>	5.7x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	7.2x10 <sup>11</sup>	9.6x10 <sup>12</sup>	40.0	0.25	1.5
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	4.2x10 <sup>11</sup>	5.2x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	3.8x10 <sup>11</sup>	4.7x10 <sup>11</sup>	30.0	0.25	1.5
CH <sub>3</sub> OH	3.2x10 <sup>11</sup>	3.7x10 <sup>12</sup>	30.0	0.25	1.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.5x10 <sup>12</sup>	1.8x10 <sup>12</sup>	30.0	0.15	1.6
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2.0x10 <sup>11</sup>	2.4x10 <sup>11</sup>	30.0	-0.1	1.85
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	1.6x10 <sup>11</sup>	1.9x10 <sup>11</sup>	30.0	-0.1	1.85

Gary L. Borman and Kenneth W. Ragland. "Combustion Engineering." 1998.