

# ANÁLISIS DE LA REACCIÓN HIDROGENO-AIRE MEDIANTE MÉTODOS DE PERTURBACIONES SINGULARES (\*)

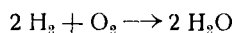
Por Amable LIÑAN MARTINEZ  
y José Luis URRUTIA POMBO  
Dres. Ings. Aeronáuticos INTA

## I. Introducción.

Cuando en el estudio de las reacciones químicas se da simplemente la reacción global, se está haciendo realmente una descripción muy parcial de la reacción química.

Dar la reacción global es dar las proporciones en que intervienen los reactantes en la reacción, así como las proporciones en que aparecen los productos. Implícitamente se supone que la reacción tiene lugar adiabáticamente, que el proceso es a presión constante y que se parte de las condiciones *standard*. Se supone, además, que los productos se encuentran finalmente en equilibrio termodinámico.

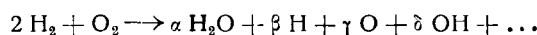
Así, cuando se escribe que la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno es:



se quiere decir que necesitamos dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno para producir finalmente dos de agua. Esta reacción global es en realidad válida sólo cuando la temperatura y presión finales son tales que las especies intermedias O, OH, H, etc., que aparecen necesariamente, como veremos, en el curso de la reacción, se encuentran en proporciones despreciables cuando se alcance el equilibrio.

(\*) La investigación presentada en este trabajo ha sido desarrollada en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, patrocinada en parte por la Air Force Office of Scientific Research bajo contrato AF-EOAR-67-43, a través de la European Office of Aerospace Research (OAR), de las Fuerzas Aéreas de los Estados Unidos.

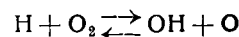
En general, la reacción global se escribirá:



donde los coeficientes  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ , dependen de la presión y temperatura finales.

En muchos casos, de gran interés práctico en ingeniería, los tiempos de residencia de los reactantes en el reactor o quemador son tan pequeños que se hacen del orden o menores que el tiempo de reacción. Definimos el tiempo de reacción como el tiempo que se invierte desde el momento en que se inicia la reacción hasta que los productos de la reacción alcanzan prácticamente el equilibrio. En estos casos, es muy importante conocer el curso o evolución de la reacción como función del tiempo, siendo precisamente esto el objeto de la Cinética Química. La reacción hidrógeno-oxígeno, por ejemplo, no ocurre por colisión triple de dos moléculas de hidrógeno con una de oxígeno, sino que se produce como consecuencia de un conjunto de reacciones elementales en las que intervienen las especies intermedias H, OH, O, H<sub>2</sub>O.

Cada una de estas reacciones elementales, por ejemplo:



puede proceder en el sentido directo e inverso y ocurre en este caso por colisión entre las moléculas reactantes. El número de moles de oxígeno atómico, por unidad de volumen y unidad de tiempo, producidos por esa reacción elemental es:

$$k_f [\text{H}] [\text{O}_2] - k_r [\text{O}] [\text{OH}]$$

donde  $[H]$ ,  $[O_2]$ ,  $[O]$  y  $[OH]$  son las concentraciones de esas especies en moles por unidad de volumen, y  $k_f$  y  $k_r$  son las constantes de reacción directa e inversa. Estas "constantes" son función de la temperatura muy aproximadamente de la forma:

$$k = A \exp [-E/RT]$$

donde  $A$  es el factor de frecuencia,  $E$  la energía de activación y  $R$  la constante universal de los gases.

Para calcular, por ejemplo, la producción de moles de oxígeno atómico hemos de sumar las contribuciones de cada una de las reacciones elementales, y en función de esta producción podremos calcular la evolución con el tiempo de las concentraciones de cada una de las especies que intervienen en la reacción.

Estas concentraciones vienen dadas por un sistema de ecuaciones diferenciales (ordinarias cuando no se tiene en cuenta la difusión) no lineales y acopladas, cuya solución numérica puede hacerse hoy día, no sin ciertas dificultades, con ayuda de las calculadoras electrónicas.

Sin embargo, en este trabajo veremos cómo a causa de las diferencias tan grandes en las constantes de las distintas reacciones que intervienen en la combustión de hidrógeno en aire, se puede estudiar analíticamente el curso de la reacción utilizando métodos de perturbaciones para simplificar el esquema cinético.

Los parámetros pequeños del esquema de perturbaciones son precisamente relaciones entre constantes de las reacciones elementales.

A lo largo del análisis se utilizan los resultados asintóticos correspondientes a hacer tender a cero los valores de dichas relaciones. El problema matemático resulta ser un problema de perturbaciones singulares, ya que el esquema cinético asintótico y la velocidad de reacción correspondiente, son distintas en etapas sucesivas de la reacción. Para empapar las sucesivas etapas se utiliza el método de los desarrollos asintóticos acoplados.

Podría esperarse que, a causa de los pequeños valores de las constantes de reacción de algunas de las reacciones elementales, éstas podrían despreciarse al analizar la reacción. Sin embargo, la importancia de una reacción determinada está ligada al producto de la constante de la reacción por las concentraciones de los reactantes; en este sentido, aun sin considerar las variaciones de las constantes en el curso de la reacción, la velocidad puede cambiar en varios órdenes de magnitud debido a cambios en las concentraciones de los reactantes.

Para hacer el análisis de la reacción empezamos con valores iniciales conocidos de la concentración de las distintas especies, de modo que se puede determinar, en el análisis de la primera etapa, si se puede despreciar o no una determinada reacción. La primera etapa termina cuando la concentración de los reactantes ha cambiado lo suficiente como para que bien algunas de las reacciones despreciadas empiecen a jugar un papel importante, bien algunas de las reacciones consideradas como significantes empiezan a ser despreciables.

El esquema cinético simplificado, apropiado para cada etapa, cambia con la estequiometría inicial, temperatura y presión de la mezcla, de modo que el comportamiento de la reacción es substancialmente distinto para mezclas muy ricas, intermedias y pobres.

La ventaja de este tratamiento de perturbaciones estriba en que proporciona una idea clara de cómo evoluciona la reacción, dando además, para cada una de las sucesivas etapas de la reacción, la estequiometría apropiada y la velocidad de reacción en función de las condiciones iniciales de la mezcla.

## II. Ecuaciones generales.

Si  $X_i$  representa el número de moles de la especie  $i$  por unidad de volumen, e  $Y_i$  la fracción másica de la especie  $i$ , cuyo peso molecular es  $w_i$ , entonces:

$$X_i = \rho Y_i / w_i \quad \text{y} \quad \rho = \sum_i w_i X_i$$

pudiéndose presentar los casos de interés siguientes:

- i) *Combustión, sin movimiento, a densidad constante.*

Las ecuaciones generales para este caso son las siguientes:

Conservación de especies:

$$\rho \frac{d Y_i}{d t} = w_i \dot{X}_i \quad (2.1)$$

donde  $\dot{X}_i$  es la velocidad de producción de la especie  $i$  en moles por unidad de volumen.

Energía:

$$h = \sum_i Y_i h_i = \text{constante} = h_0 \quad (2.2)$$

donde:

$$h_i = \int_{T_0}^T c_{p_i} dT + h_{i0}$$

es una función conocida de la temperatura.

Naturalmente, la ecuación (2.1) se puede también escribir como:

$$\frac{dX_i}{dt} = \dot{X}_i$$

ii) *Corriente no viscosa, estacionaria, casi unidimensional de una mezcla reactante.*

Para esta situación las ecuaciones generales son las siguientes:

Continuidad:

$$\frac{d}{ds} (\rho v A) = 0 \quad (2.3)$$

Conservación de especies:

$$\rho v \frac{\partial Y_i}{\partial s} = w_i \dot{X}_i \quad (2.4)$$

Cantidad de movimiento:

$$\frac{d}{ds} (v^2/2) = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{ds} \quad (2.5)$$

Energía:

$$\frac{d}{ds} (h + v^2/2) = 0 \quad (2.6)$$

donde  $s$  es la coordenada espacial.

El caso de combustión a presión constante conduce a las siguientes ecuaciones:

Continuidad:

$$\rho v A = G \quad (2.7)$$

Cantidad de movimiento:

$$v = \text{constante} \quad (2.8)$$

Energía:

$$h = \sum_i Y_i h_i = \text{constante} = h_0 \quad (2.9)$$

Conservación de especies:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{w_i}{\rho} \dot{X}_i \quad (2.10)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \dot{X}_i + X_i \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (2.11)$$

Es interesante destacar que la ecuación:

$$\frac{dX_i}{dt} = \dot{X}_i$$

representa la ecuación de conservación de especies, tanto para la combustión a densidad constante sin movimiento, como al caso de corriente no viscosa estacionaria casi unidimensional de una mezcla reactante a presión constante, siempre que, en este último caso, el análisis se limite a las etapas no exotérmicas de la reacción o bien al caso en que la mezcla esté tan diluida que se pueda considerar la temperatura como una constante.

### III. Esquema cinético.

Para valores de la temperatura del orden de 1100° K y presiones de una atmósfera, de interés en combustión supersónica, las reacciones químicas que intervienen en la combustión de H<sub>2</sub> en aire son las siguientes:

Reacciones en cadena ramificadas:

1.  $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$
2.  $O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$
3.  $H_2 + OH \rightleftharpoons H + H_2O$
4.  $2OH \rightleftharpoons O + H_2O$

Reacciones de recombinación-disociación:

5.  $2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$
6.  $OH + H + M \rightleftharpoons H_2O + M$
7.  $O + H + M \rightleftharpoons OH + M$
8.  $O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$

donde  $M$  es un tercer cuerpo cualquiera.

La especie intermedia HO<sub>2</sub>, de interés en llamas de H<sub>2</sub>-aire a bajas temperaturas, no ha sido incluida debido a su pequeña importancia en el margen de temperaturas y presiones consideradas en este trabajo.

Considerando la reacción a densidad constante (con constantes de reacción también constantes hasta que las reacciones de recombinación sean importantes), si  $X_{O_2}$ ,  $X_{H_2}$ ,  $X_{H_2O}$ ,  $X_O$ ,  $X_H$  y  $X_{OH}$  representan el número de moles por centímetro cúbico de las especies reactantes, las velocidades de cambios de las concentraciones de las especies reactivas vienen dadas por:

$$\frac{dX_{O_2}}{dt} = r_1 - r_2 + r_4 - r_7 - 2r_8 \quad (3.1)$$

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = r_1 + r_2 - r_3 - 2r_4 - r_6 + r_7 \quad (3.2)$$

$$\frac{dX_H}{dt} = -r_1 + r_2 + r_3 - 2r_5 - r_6 - r_7 \quad (3.3)$$

donde:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{1f} X_H X_{O_2} - k_{1r} X_{OH} X_O; \\ r_2 &= k_{2f} X_O X_{H_2} - k_{2r} X_{OH} X_H; \\ r_3 &= k_{3f} X_{H_2} X_{OH} - k_{3r} X_H X_{H_2O}; \\ r_4 &= k_{4f} X^2_{OH} - k_{4r} X_O X_{H_2O}; \\ r_5 &= k_{5f} X_M X_H^2 - k_{5r} X_M X_{H_2}; \\ r_6 &= k_{6f} X_M X_{OH} X_H - k_{6r} X_M X_{H_2O}; \\ r_7 &= k_{7f} X_M X_O X_H - k_{7r} X_M X_{OH}; \\ r_8 &= k_{8f} X_M X^2_O - k_{8r} X_M X_{O_2} \end{aligned}$$

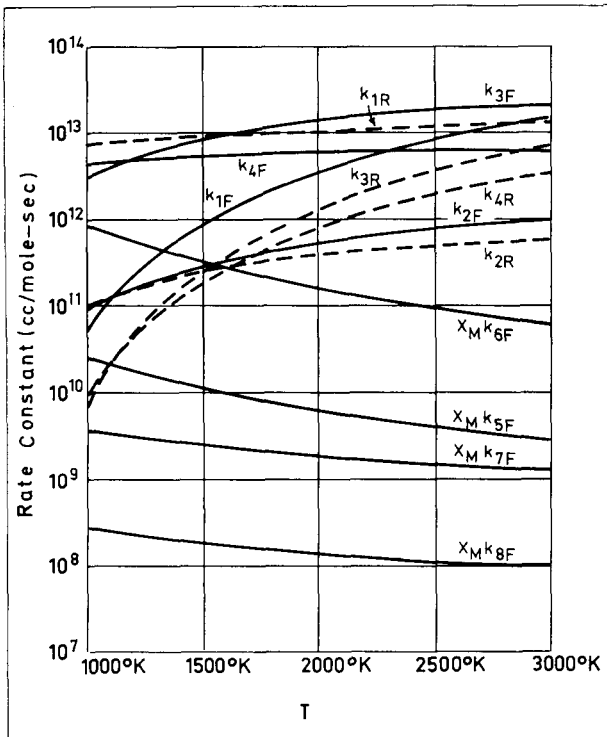


Fig. 1

Las constantes de reacción  $k_{if}$  y  $k_{ir}$  son funciones de la temperatura y difieren unas de otras en varios órdenes de magnitud. En la figura 1 están dibujadas las constantes de reacción como función de la temperatura, utilizando los valores de Chimits y Baurer citados por Tamagno et al. en ref. 1. Para una temperatura de 1.100° K los cocientes entre

todas las  $k_{if}$  y  $k_{ir}$  puede verse fácilmente que son de los órdenes de magnitud siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_{2f}}{k_{1f}} &= a; & \frac{k_{3f}}{k_{1f}} &= c/\varepsilon; & \frac{k_{4f}}{k_{1f}} &= b/\varepsilon; \\ \frac{k_{5f}}{k_{1f}} X_M &= K_5 p \varepsilon^{1/2} \\ \frac{k_{6f}}{k_{1f}} X_M &= K_6 p \varepsilon^{-1/2}; & \frac{k_{7f}}{k_{1f}} X_M &= K_7 p \varepsilon; \\ \frac{k_{8f}}{k_{1f}} X_M &= K_8 p \varepsilon^{3/2} \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

siendo  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y todas las  $K_i$ , constantes conocidas de orden unidad;  $\varepsilon$  es igual a  $10^{-2}$  y  $p$  a la presión en atmósferas.

Del mismo modo los cocientes entre las constantes de reacción directa e inversa pueden escribirse como:

$$\left. \begin{aligned} \frac{k_{1r}}{k_{1f}} &= K_1/\varepsilon; & \frac{k_{2r}}{k_{2f}} &= K_2; & \frac{k_{3r}}{k_{3f}} &= K_3 \varepsilon^{3/2}; \\ \frac{k_{4r}}{k_{4f}} &= K_4 \varepsilon^{3/2}; & \frac{k_{jr}}{k_{jf}} &= O(\varepsilon^n)_{\substack{j \geq 5 \\ n > 2}} \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

donde, como antes,  $K_i$  son constantes conocidas, de orden unidad.

Las ecuaciones de evolución de las especies (3.1), (3.3) pueden entonces escribirse como:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dx_O}{dt_1} &= [\varepsilon x_{O_2} x_H - K_1 x_{OH} x_O] - \\ &- a \varepsilon [x_{H_2} x_O - K_2 x_{OH} x_H] + \\ &+ b [x^2_{OH} - K_4 \varepsilon^{3/2} x_{H_2O} x_O] - \\ &- K_7 p \varepsilon^2 x_O x_H - 2 K_8 p \varepsilon^{5/2} x^2_O \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dx_{OH}}{dt_1} &= [\varepsilon x_{O_2} x_H - K_1 x_{OH} x_O] + \\ &+ a \varepsilon [x_{H_2} x_O - K_2 x_{OH} x_H] - \\ &- 2 b [x^2_{OH} - K_4 \varepsilon^{3/2} x_{H_2O} x_O] - \\ &- c [x_{H_2} x_{OH} - K_3 \varepsilon^{3/2} x_{H_2O} x_H] - \\ &- K_6 p \varepsilon^{1/2} x_{OH} x_H + K_7 p \varepsilon^2 x_O x_H \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dx_H}{dt_1} &= - [\varepsilon x_{O_2} x_H - K_1 x_{OH} x_O] + \\ &+ a \varepsilon [x_{H_2} x_O - K_2 x_{OH} x_H] + \\ &+ c [x_{H_2} x_{OH} - K_3 \varepsilon^{3/2} x_{H_2O} x_H] - \\ &- 2 K_5 p \varepsilon^{3/2} x^2_H - K_6 p \varepsilon^{1/2} x_{OH} x_H - K_7 p \varepsilon^2 x_O x_H \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde  $t_1 = (X_{O_2})_r k_{1f} t$ , y  $(X_{O_2})_r$  es una concentración de referencia, por ejemplo, la concentración inicial de  $O_2$ . Al escribir las ecuaciones (3.6) se han despreciado las reacciones de disociación a causa de sus bajos valores a la temperatura de 1.100° K; las concentraciones molares se han hecho adimensionales con la concentración de referencia  $(X_{O_2})_r$ .

Las ecuaciones adicionales que tienen que satisfacer las concentraciones de las distintas especies son las siguientes:

Conservación de átomos de oxígeno:

$$m_O = \frac{1}{2} x_O + \frac{1}{2} x_{OH} + \frac{1}{2} x_{H_2O} + x_{O_2} = \text{const.} \quad (3.9)$$

Conservación de átomos de hidrógeno:

$$m_H = \frac{1}{2} x_H + \frac{1}{2} x_{OH} + x_{H_2O} + x_{H_2} = \text{const.} \quad (3.10)$$

Además, si  $m$  representa el número total de moles por centímetro cúbico, es decir,

$$m = x_O + x_H + x_{OH} + x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{O_2} \quad (3.11)$$

la evolución de  $m$  vendrá dada por:

$$\frac{d m}{d t} = - [K_5 \varepsilon^{3/2} x_H^2 + K_6 \varepsilon^{1/2} x_{OH} x_H + K_7 \varepsilon^2 x_O x_H + K_8 \varepsilon^{5/2} x_{O_2}^2] p \quad (3.12)$$

de modo que el conjunto de ecuaciones (3.6) a (3.12), con condiciones iniciales apropiadas, da la evolución de la concentración de las especies en función del tiempo.

#### IV. Primera etapa de la reacción.

Supongamos que, inicialmente,  $x_{O_2}$  y  $x_{H_2}$  son de orden unidad, mientras que  $x_O$ ,  $x_{OH}$ ,  $x_H$  y  $x_{H_2O}$  son de orden  $\varepsilon^n$  (con  $n \geq 1$ ), y, por lo tanto,  $m = m_O + m_H + O(\varepsilon^n)$ .

Para estudiar el período inicial de la reacción, se introducirán las siguientes variables:

$$\begin{aligned} x_O &= \varepsilon^n \xi_O & x_{H_2O} &= \varepsilon^n \xi_{H_2O} \\ x_{OH} &= \varepsilon^n \xi_{OH} & x_{H_2} &= \xi_{H_2} & t_1/\varepsilon &= \tau \\ x_H &= \varepsilon^n \xi_H & x_{O_2} &= \xi_{O_2} \end{aligned}$$

donde, ahora, las variables  $\xi_i$  y  $\tau$  son de orden unidad.

Escribiendo entonces el sistema de ecuaciones (3.6) a (3.12) en estas nuevas variables se busca la solución en forma de un desarrollo en serie de potencias de  $\varepsilon$ . Tomando el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$  en estas ecuaciones obtenemos, para la primera aproximación:

$$\frac{d \xi_O}{d \tau} = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{d \xi_{OH}}{d \tau} = -c (\xi_{H_2})_i \xi_{OH} \quad (4.2)$$

$$\frac{d \xi_H}{d \tau} = c (\xi_{H_2})_i \xi_{OH} \quad (4.3)$$

sumando estas dos ecuaciones, se obtiene:

$$\xi_{OH} + \xi_H = (\xi_{OH})_i + (\xi_H)_i$$

donde el subíndice  $i$  significa, aquí, condiciones iniciales.

Además, y puesto que con las reacciones relevantes en esta etapa, existe conservación del número de moles total, debemos añadir al sistema de ecuaciones (4.1), (4.2), (4.3), el sistema:

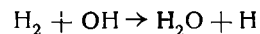
$$\frac{1}{2} \xi_O + \frac{1}{2} \xi_{OH} + \frac{1}{2} \xi_{H_2O} + \xi'_{O_2} = m'_O = \text{const.} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{2} \xi_H + \frac{1}{2} \xi_{OH} + \xi_{H_2O} + \xi'_{H_2} = m'_H = \text{const.} \quad (4.5)$$

$$\xi_O + \xi_H + \xi_{OH} + \xi_{H_2O} + \xi'_{H_2} + \xi'_{O_2} = m' = \text{const.} \quad (4.6)$$

donde  $\varepsilon^n \xi'_{O_2}$  y  $\varepsilon^n \xi'_{H_2}$  son las perturbaciones introducidas en esta etapa a las concentraciones iniciales de  $H_2$  y  $O_2$ .

El esquema cinético apropiado para esta etapa resulta ser:



con la velocidad de reacción global:

$$\frac{d X_{OH}}{d t} = -K_3 f (X_{H_2})_i X_{OH}$$

Al final de esta etapa, es decir, cuando  $\tau \rightarrow \infty$ , las concentraciones de las distintas especies alcanzan los valores:

$$\begin{aligned} \xi_O &= (\xi_O)_i; & \xi_{OH} &= 0; & \xi_H &= (\xi_{OH} + \xi_H)_i; \\ \xi_{H_2O} &= (\xi_{OH} + \xi_{H_2O})_i; & \xi_{H_2} &= (\xi_{H_2})_i + O(\varepsilon^n); \\ \xi_{O_2} &= (\xi_{O_2})_i + O(\varepsilon^n) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Cuando  $\xi_{OH}$  se hace del orden de  $\varepsilon$  el esquema cinético simplificado deja de ser válido; esta situación marca precisamente el final de la primera etapa de la reacción.

#### V. Segunda etapa de la reacción.

Para estudiar la evolución de las especies en esta segunda etapa de la reacción, se introducirán las si-

güentes variables  $\xi_i$ :

$$\begin{aligned} x_{O_2} &= \varepsilon^n \xi_{O_2} & x_{H_2O} &= \varepsilon^n \xi_{H_2O} \\ x_{OH} &= \varepsilon^{n+1} \xi_{OH} & x_{H_2} &= \xi_{H_2} & t &= t_1 \\ x_H &= \varepsilon^n \xi_H & x_{O_2} &= \xi_{O_2} \end{aligned}$$

de modo que las ecuaciones de evolución se convierten, cuando  $\varepsilon \rightarrow 0$ , en:

$$\frac{d\xi_{O_2}}{dt} = \xi_{O_2} \xi_H - a \xi_{H_2} \xi_{O_2} \quad (5.1)$$

$$0 = \xi_{O_2} \xi_H + a \xi_{H_2} \xi_{O_2} - c \xi_{H_2} \xi_{OH} \quad (5.2)$$

$$\frac{d\xi_H}{dt} = -\xi_{O_2} \xi_H + a \xi_{H_2} \xi_{O_2} + c \xi_{H_2} \xi_{OH} \quad (5.3)$$

donde  $\xi_{O_2} = (\xi_{O_2})_i = \text{cte.}$ ,  $\xi_{H_2} = (\xi_{H_2})_i = \text{cte.}$  mientras que  $\xi_{O_2}$ ,  $\xi_H$  y  $\xi_{H_2O}$  satisfacen la ecuación:

$$\xi_{O_2} + \xi_H - \xi_{H_2O} = (\xi_{O_2} + \xi_H - \xi_{H_2O})_i \quad (5.4)$$

que se obtiene de las ecuaciones (4.4) a (4.6) o (3.9) a (3.11). En número total de moles se conserva, también, en esta etapa.

Las condiciones de empalme con la etapa precedente identifican los valores iniciales (subíndice  $i_2$ ) de esta etapa con los valores al final de la etapa anterior.

Una manipulación sencilla de las ecuaciones (5.1) a (5.4) conduce al siguiente sistema simplificado de ecuaciones:

$$\frac{d\xi_{O_2}}{dt} = (\xi_{O_2})_i \xi_H - a (\xi_{H_2})_i \xi_{O_2}$$

$$\frac{d\xi_H}{dt} = 2a (\xi_{H_2})_i \xi_{O_2}$$

cuya solución es:

$$\xi_{O_2} = A_1 e^{-r_1 t} + B_1 e^{r_2 t} \quad (5.5)$$

$$\xi_H = \left[ -\frac{A_1}{r_1} e^{-r_1 t} + \frac{B_1}{r_2} e^{r_2 t} \right] 2a (\xi_{H_2})_i \quad (5.6)$$

donde:

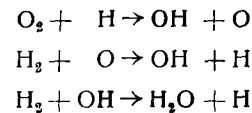
$$r_1 = \frac{1}{2} \left[ a (\xi_{H_2})_i + \sqrt{a^2 (\xi_{H_2})_i^2 + 8a (\xi_{H_2})_i (\xi_{O_2})_i} \right]$$

$$r_2 = \frac{1}{2} \left[ -a (\xi_{H_2})_i + \sqrt{a^2 (\xi_{H_2})_i^2 + 8a (\xi_{H_2})_i (\xi_{O_2})_i} \right]$$

$$B_1 = \left[ (\xi_{OH} + \xi_H)_i \frac{r_1}{2a (\xi_{H_2})_i} + (\xi_{O_2})_i \right] \frac{r_2}{r_1 + r_2}$$

que se obtienen utilizando las condiciones de empalme (ver (4.7)).

El esquema cinético correspondiente es, en esta etapa:

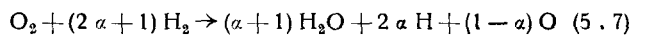


junto con la condición de estado estacionario para OH.

Para valores grandes de  $t$ , que hagan  $\xi_{O_2}$  de orden  $\varepsilon^{-1/2}$ , por ejemplo, los valores de  $\xi_{O_2}$  y  $\xi_H$  vienen dados por:

$$\xi_{O_2} = B_1 e^{r_2 t}; \quad \xi_H = \frac{B_1}{r_2} 2a (\xi_{H_2})_i e^{r_2 t}$$

indicando que el esquema cinético global corresponde simplemente a la reacción:



donde:

$$\alpha = \frac{r_2}{2(\xi_{O_2})_i}$$

La velocidad de reacción global viene dada por:

$$\frac{d x_H}{d t} = 2\alpha K_1 f(x_{O_2})_i x_H$$

Esta etapa marca el final del período de ignición y junto con la precedente constituye lo que se denomina período de ignición.

El tiempo de ignición será, pues, el tiempo necesario para completar estas dos etapas; si este tiempo se define como el tiempo que se necesita para que la concentración de  $x_H$  alcance un valor determinado  $(x_H)_{ig}$ , entonces el tiempo de ignición vendrá dado por:

$$t_{ig} = \frac{1}{r_2 (\xi_{O_2})_i k_1 f} \ln \frac{r_2 (\xi_H)_{ig}}{2\alpha B_1 (\xi_{H_2})_i}$$

donde  $B_1$ , obtenido a partir de las condiciones de empalme, viene dado por:

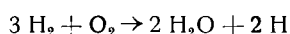
$$B_1 = r_2 \frac{\left[ \xi_{O_2} + r_1 \frac{\xi_{OH} + \xi_H}{2a (\xi_{H_2})_i} \right]_i}{r_1 + r_2}$$

que naturalmente, no sólo depende de la presión y temperatura inicial, sino también de la composición inicial de la mezcla.

La diferencia entre esta expresión para el tiempo de ignición y las fórmulas que se pueden encontrar

trar en la literatura puede obedecer, en algunos casos, a los valores particulares de las constantes de reacción utilizados en esos análisis. Libby<sup>2</sup>, por ejemplo, utilizó valores de las constantes de reacción, tales que el valor de  $a$  correspondiente es superior en dos órdenes de magnitud al que se ha utilizado en el presente análisis utilizando datos más recientes. Esto significa que los resultados de Libby se obtendrían a partir de (5.7) para un valor de  $\alpha$  correspondientes al límite cuando  $a \rightarrow \infty$ .

Cuando  $a$  tiende a infinito,  $\tau_2$  tiende al valor límite  $2(\xi_{O_2})_i$ , de modo que  $\alpha$  es la unidad y el esquema cinético global se reduce a:



que es también el esquema cinético global utilizado por Da-Riva y Urrutia<sup>3</sup> en su análisis del tiempo de ignición en combustión supersónica difusiva.

## VI. Tercera etapa de la reacción.

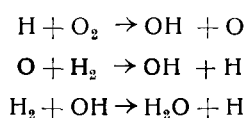
La solución que se encontró para la etapa anterior no es uniformemente válida. Su validez termina cuando  $x_O$  y  $x_H$  alcanzan valores del orden de la unidad, de modo que  $x_{H_2}$  y  $x_{O_2}$  no pueden ser considerados ya como constantes. Para el análisis de esta etapa se introducirán las siguientes variables:

$$\begin{aligned} x_O &= \xi_O & x_{H_2O} &= \xi_{H_2O} \\ x_{OH} &= \varepsilon \xi_{OH} & x_{O_2} &= \xi_{O_2} & t &= t_1 \\ x_H &= \xi_H & x_{H_2} &= \xi_{H_2} \end{aligned}$$

Con estas variables, las ecuaciones de evolución y de conservación adoptan la forma siguiente, en el límite  $\varepsilon \rightarrow 0$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_O}{dt} &= \xi_{O_2} \xi_H - K_1 \xi_{OH} \xi_O - a \xi_{H_2} \xi_O \\ 0 &= \xi_{O_2} \xi_H - K_1 \xi_{OH} \xi_O + a \xi_{H_2} \xi_O - c \xi_{H_2} \xi_{OH} \\ \frac{d\xi_H}{dt} &= -\xi_{O_2} \xi_H + K_1 \xi_{OH} \xi_O + a \xi_{H_2} \xi_O + c \xi_{H_2} \xi_{OH} \\ \xi_O + \xi_H + \xi_{H_2O} + \xi_{O_2} + \xi_{H_2} &= m = \text{const.} \\ \frac{1}{2} \xi_O + \frac{1}{2} \xi_{H_2O} + \xi_{O_2} &= m_O = \text{const.} \\ \frac{1}{2} \xi_H + \xi_{H_2O} + \xi_{H_2} &= m_H = \text{const.} \end{aligned}$$

Correspondiente al esquema cinético simplificado:



junto con la condición de estado estacionario para OH.

Es conveniente resaltar que si la presión de la mezcla fuera del orden de  $\varepsilon^{-1/2}$  atmósfera en lugar de 1 atm. las reacciones de recombinación serían de importancia ya en esta etapa.

Las ecuaciones anteriores pueden reducirse al sistema:

$$\frac{d\xi_{O_2}}{dt} = \xi_{H_2} [a \xi_O - c \xi_{OH}] \quad (6.1)$$

$$\frac{d\xi_{H_2}}{dt} = -\xi_{H_2} [a \xi_O + c \xi_{OH}] \quad (6.2)$$

$$\xi_{OH} = (\xi_{O_2} \xi_H + a \xi_{H_2} \xi_O) / (K_1 \xi_O + c \xi_{H_2}) \quad (6.3)$$

$$\xi_O = \frac{1}{2} (m + 2 m_O - 2 m_H + \xi_{H_2} - 3 \xi_{O_2}) \quad (6.4)$$

$$\xi_H = m - 2 m_O + \xi_{O_2} - \xi_{H_2} \quad (6.5)$$

Este sistema de ecuaciones no puede integrarse analíticamente; sin embargo, se pueden deducir, por mera inspección de las propias ecuaciones, algunas consecuencias. En particular se puede encontrar el comportamiento asintótico ( $t \rightarrow \infty$ ) de las concentraciones de las especies al final de esta etapa.

A partir de la ecuación (6.2) se puede ver que, en esta etapa,  $\xi_{H_2}$  disminuye, mientras que  $\xi_{O_2}$  aumenta o disminuye, dependiendo del valor positivo o negativo de  $(a \xi_O - c \xi_{OH})$ , como puede verse a partir de la ecuación (6.1).

Introduciendo los valores de  $\xi_O$  y  $\xi_{OH}$  dados por las ecuaciones (6.3) y (6.4) en la ecuación (6.1), se obtiene:

$$\frac{d\xi_{O_2}}{dt} = \frac{\xi_{H_2}}{k_1 \xi_O + c \xi_{H_2}} F(\xi_{H_2}, \xi_{O_2}) \quad (6.6)$$

donde:

$$F(\xi_{H_2}, \xi_{O_2}) = \frac{a k_1}{4} [m + 2 m_O - 2 m_H + \xi_{H_2} - 3 \xi_{O_2}]^2 - c \xi_{O_2} [m - 2 m_O + \xi_{O_2} - \xi_{H_2}] \quad (6.7)$$

La ecuación  $F(\xi_{H_2}, \xi_{O_2}) = 0$  representa una elipse tangente a la línea  $\xi_H = 0$  en el punto de intersección con la línea  $\xi_O = 0$ .

Consideremos ahora el caso en que  $m < 2 m_H - 2 m_O$ , o bien teniendo en cuenta que  $m = m_O + m_H + O(\varepsilon^n)$ , el caso en que  $m_H > 3 m_O$ , correspondiente a las mezclas ricas e intermedias.

Entonces, dibujando en el plano  $\xi_{H_2} \xi_{O_2}$  las líneas de flujo para el sistema de ecuaciones (6.1) a

(6.5) (fig. 2) es posible determinar el comportamiento asintótico de la solución. Este comportamiento asintótico puede verse fácilmente que es:

$$\left. \begin{array}{l} \xi_{\text{O}} \\ \xi_{\text{O}_2} \\ \xi_{\text{OH}} \end{array} \right\} \rightarrow 0$$

mientras  $\xi_{\text{H}_2} \rightarrow m_{\text{H}} - 3m_{\text{O}}$ ,

$$\xi_{\text{H}} \rightarrow 2(m - m_{\text{H}}) = 2m_{\text{O}} \quad \text{y} \quad \xi_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 2m_{\text{O}}$$

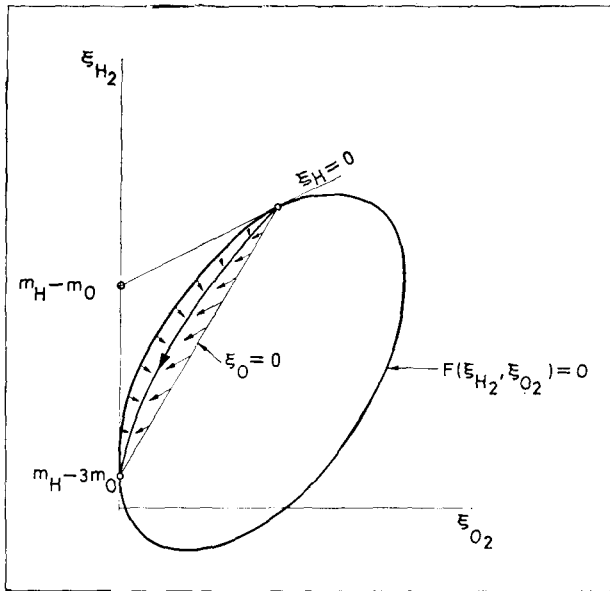


Fig. 2

Puede también observarse que tanto  $x_{\text{O}}$  como  $x_{\text{OH}}$  alcanzan un valor máximo en esta etapa, mientras que el valor máximo de  $x_{\text{H}}$  se alcanza al final de la etapa.

Cuando la relación  $m_{\text{H}}/m_{\text{O}}$  es muy grande (del orden de  $\varepsilon^{-1/2}$ ) es de interés observar que las ecuaciones que gobiernan la evolución de las especies en esta etapa admiten solución analítica.

## VII. Cuarta etapa de la reacción.

Al final de la tercera etapa  $\xi_{\text{O}}$  y  $\xi_{\text{OH}}$  alcanzan valores del orden de  $\varepsilon^{1/2}$  cuando  $\xi_{\text{O}_2}$  se hace de orden  $\varepsilon$ . La tercera reacción, en sentido inverso, empieza a ser importante, mientras que la contribución de la primera reacción es despreciable.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado en las etapas previas se introducirán para el análisis de

esta etapa las siguientes variables:

$$\begin{array}{ll} x_{\text{O}} = \varepsilon^{1/2} \xi_{\text{O}} & x_{\text{H}_2\text{O}} = \xi_{\text{H}_2\text{O}} \\ x_{\text{OH}} = \varepsilon^{3/2} \xi_{\text{OH}} & x_{\text{H}_2} = \xi_{\text{H}_2} \\ x_{\text{H}} = \xi_{\text{H}} & x_{\text{O}_2} = \varepsilon \xi_{\text{O}_2} \end{array} \quad t = t_1$$

La evolución de  $\xi_{\text{H}}$ ,  $\xi_{\text{H}_2}$  y  $\xi_{\text{H}_2\text{O}}$ , cuando  $p$  es del orden de 1 atm. viene dada por las ecuaciones:

$$\varepsilon \frac{d m}{d t} = -p K_5 \varepsilon^{3/2} \xi_{\text{H}}^2 + O(\varepsilon^2) \quad (7.1)$$

donde:

$$m = \xi_{\text{H}} + \xi_{\text{H}_2\text{O}} + \xi_{\text{H}_2} + O(\varepsilon^{1/2}) \quad (7.2)$$

$$m_{\text{O}} = \frac{\xi_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \quad (7.3)$$

$$m_{\text{H}} = \frac{\xi_{\text{H}}}{2} + \xi_{\text{H}_2\text{O}} + \xi_{\text{H}_2} \quad (7.4)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones (7.1) a (7.4) es necesario, en general, complementar este sistema con la ecuación de la energía que relaciona  $T$  con  $\xi_{\text{H}}$ , de modo que  $K_5$  no será ya una constante, sino una función conocida de  $\xi_{\text{H}}$ .

Si, por otra parte, restringimos el análisis al caso de una mezcla muy diluida de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , digamos en argón, entonces  $K_5$  se mantendrá muy aproximadamente constante y la solución del sistema de ecuaciones (7.1) a (7.4) se reducirá a la integración de la ecuación:

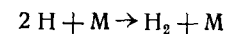
$$\varepsilon \frac{d}{d t} \left( \frac{1}{2} \xi_{\text{H}} \right) = -p K_5 \varepsilon^{3/2} \xi_{\text{H}}^2 \quad (7.5)$$

cuya solución es:

$$\frac{1}{\xi_{\text{H}}} = \left( \frac{1}{\xi_{\text{H}}} \right)_{f_3} + 2p K_5 \varepsilon^{1/2} (t - t_1) \quad (7.6)$$

donde  $(\xi_{\text{H}})_{f_3}$  es el valor asintótico de  $\xi_{\text{H}}$  al final de la tercera etapa.

En esta cuarta etapa, el esquema cinético simplificado se reduce a:



con la condición de estado estacionario para las especies  $x_{\text{O}}$ ,  $x_{\text{OH}}$ ,  $x_{\text{O}_2}$  y, por lo tanto,  $x_{\text{H}_2\text{O}}$ .

## VIII. Comparación de la teoría.

El mismo tipo de análisis se ha realizado para el estudio de la combustión homogénea de una mezcla muy rica de  $\text{H}_2\text{-O}_2$  muy diluida en argón, con



concentración inicial en la relación:

$$[Ar] : [H_2] : [O_2] = 91.5 : 8 : 0.5$$

el interés de esta mezcla particular estriba en que es posible establecer una comparación directa con los resultados numéricos de Hamilton y Schott <sup>4</sup>.

En particular se consideró la aparición de picos (spikes) en la concentración de oxígeno atómico. En la tabla adjunta se pone de manifiesto que el análisis teórico no solamente predice esos picos, sino que proporciona una correlación muy buena con los resultados de la ref. 4.

TABLA

T. °K	p, atm	Constante de reacción $k_{2f}$ (cm. <sup>3</sup> /mol. seg.) $\times 10^{-13} \exp(9,200, RT)$	[O] <sub>máx</sub> /[O <sub>2</sub> ] <sub>inicial</sub>	
			H y S ref. 4	Teoría (1. <sup>a</sup> aprox.)
1161	1.233	1.2	0.022	0.023
1161	1.233	3.6	0.008	0.00767
1161	1.233	1.2	0.022	0.023
1161	1.233	3.6	0.0078	0.00767
1161	0.370	1.2	0.023	0.023

## IX. Conclusiones.

Se ha utilizado el método de los desarrollos asintóticos acoplados para el análisis de la reacción H<sub>2</sub>-aire para valores de la temperatura y presión de interés en combustión supersónica. La utilización del método resulta ventajosa debido a las grandes diferencias en las constantes de reacción de las reacciones elementales que aparecen en el mecanismo de la reacción.

Los parámetros pequeños del esquema de perturbaciones son relaciones entre constantes de reacción. A lo largo del análisis se ve que existen varias etapas claramente diferenciadas en el curso de la reacción, y que en cada etapa juegan un papel importante solamente un número pequeño de las reacciones elementales. En cada etapa se utilizan desarrollos distintos que se empalman de acuerdo con las reglas del método de los desarrollos asintóticos acoplados de Kaplun, Lagerstrom, etc.

Para la aproximación de orden cero en cada etapa, el mecanismo de la reacción se simplifica a me-

nudo substancialmente. Esto es debido a que algunas de las reacciones elementales están "congeladas", mientras que otras alcanzan un valor casi estacionario. Muy a menudo se puede utilizar una velocidad de reacción global para la aproximación de orden cero en cada una de las etapas.

El método de los desarrollos asintóticos acoplados permite determinar cómo cambia la velocidad de reacción global con las etapas sucesivas de la reacción y con la estequiometría inicial de la mezcla.

El método resulta también de gran utilidad para la determinación de las constantes de reacción de las reacciones elementales que intervienen en un mecanismo determinado, ya que indica claramente en qué etapa de la reacción y bajo qué condiciones iniciales, la constante de reacción está más directamente relacionada con un determinado observable de la reacción. Asimismo también permite evaluar el efecto de aditivos en el curso de la reacción indicando claramente en qué etapa y bajo qué condiciones su influencia es importante.

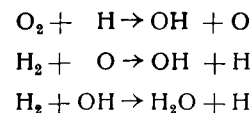
En particular, para la combustión homogénea de mezclas intermedias y ricas de H<sub>2</sub> en aire se han encontrado cuatro etapas distintas con los esquemas cinéticos simplificados siguientes:

1.<sup>a</sup> etapa: Tiempo característico del orden de  $1/(X_{O_2})_i k_{3f}$ ; esquema cinético,  $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ .

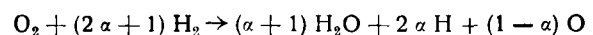
2.<sup>a</sup> etapa: Con un tiempo característico del orden

$$\frac{1}{(X_{O_2})_i k_{1f}} \ln \frac{(X_H)_{ig}}{(X_{H_2})_i}$$

incluye un primer período cuyo tiempo característico es del orden de  $1/(X_{O_2})_i k_{1f}$  y en el cual el esquema cinético es:

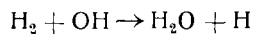
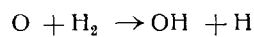
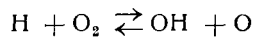


junto con la condición de estado estacionario para el OH. Este esquema cinético se comporta asintóticamente del modo siguiente:



Esta reacción global y la correspondiente velocidad de reacción global puede, pues, utilizarse durante la mayor parte del período de ignición.

3.<sup>a</sup> etapa.: Tiempo característico del orden  $1/(X_{O_2})_i k_{1f}$ ; esquema cinético:



junto con la condición de estado estacionario para el OH.

4.<sup>a</sup> etapa: Tiempo característico de orden  $1/k_3 (X_{O_2})_i X_M$ ; esquema cinético,  $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ , junto con la condición de estado estacionario para las especies O, OH,  $O_2$  y  $H_2O$ .

Se ve que durante el tiempo de ignición la reacción evoluciona produciendo radicales sin apenas variar la concentración de las especies principales ni la temperatura inicial de la mezcla.

Al final de ese período de ignición la concentración de una de las especies intermedias, hidróge-

no atómico, se hace del mismo orden que la concentración de las especies principales, entrando bruscamente en juego las reacciones exotérmicas de recombinación, que van eliminando radicales aumentando la temperatura de los productos finales.

El tiempo de combustión es el tiempo necesario para completar todas las etapas de la reacción.

Para que la combustión de hidrógeno en aire sea completa será, pues, preciso que el tiempo de residencia en la cámara de combustión sea mayor que el tiempo de combustión. En caso contrario, si el tiempo de residencia fuera menor; por ejemplo, que el tiempo de ignición, la mezcla abandonaría la cámara de combustión a una temperatura sensiblemente igual a la temperatura a la entrada de la cámara; si el tiempo de residencia, aunque superior al de ignición, fuera todavía inferior al tiempo de combustión, no daría tiempo de completar la etapa de recombinación, por lo cual la mezcla abandonaría la cámara de combustión con una proporción alta de especies intermedias y a una temperatura inferior a la que se hubiera alcanzado de haber sido la combustión completa.

## BIBLIOGRAFIA

1. TAMAGNO, J.; FRUCHTMAN, I., and SLUTSKY, S.: "Supersonic Combustion in Premixed Hydrocarbon-Air Flow". *GASL Tech. Rept.*, No. 602, 1966.
2. LIBBY, P. A.; PERGAMENT, H. S., and BLOOM, M. H.: "A Theoretical Investigation of Hydrogen Air Reactions Part I. Behavior with Elaborate Chemistry". *GASL Tech Report*, No. 250, aug. 1961.
3. DA-RIVA, I. and URRUTIA, J. L.: "Ignition Delay in Diffusive Supersonic Combustion". *AIAA J.*, vol. 6, No. 11, nov. 1968.
4. HAMILTON, C. W. and SCHOTT, G. L.: *Post-Induction Kinetics in Shock-Initiated H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> Reactions*. Eleventh Symposium (International) on Combustion, 1967.
5. BOWEN, J. R.; ACRIVOS, A., and OPPENHEIM, A. K.: "Singular Perturbation Refinement to Quasi-Steady State Approximation in Chemical Kinetics". *Chem. Engineering Science*, vol. 18, pp. 177-188, 1963.
6. MORETTI, G.: "A New Technique for the Numerical Analysis of Non-Equilibrium Flows". *AIAA Jour.*, 3, pp. 223-229, feb. 1965.
7. ANDERSON, G. Y. and ALLEN, R. VICK: "An Experimental Study of Flame Propagation in Supersonic Premixed Flows of Hydrogen and Air". *NASA TN D-4631*, 1968.
8. FERRI, A.; LIBBY, P. A., and ZAKKAY, V.: "Theoretical and Experimental Investigation of Supersonic Combustion". *P.I.B. Report*, No. 713, 1962.
9. BROKAW, R. S.: "Analytical Solutions to the Ignition Kinetics of the Hydrogen-Air Reaction". *NASA TN D-2542*, dec. 1964.
10. HERSCH, M.: "Hydrogen-Oxygen Chemical Reaction Kinetics in Rocket Engine Combustion". *NASA TN D-4250*, 1967.
11. WESTENBERG, A. A.: *Hydrogen-Air Chemical Kinetic Calculations in Supersonic Flow*. The Johns Hopkins Univ. Applied Physics Lab. CM-1028, dec. 1962.
12. FINE, B.: "Kinetics of Hydrogen Oxidation Downstream of Lean Propane and Hydrogen Flames". *J. Phys. Chem.*, 65 pp. 414-417, March 1961.

13. GETZINGER, R. W. and SCHOTT, G. L.: "Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. V Recombination via the  $H_2 + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  Reaction in Lean-Hydrogen-Oxygen Mixtures". *Jour. of Chem. Physics*, vol. 43, No. 9, pp. 3237-3247, nov. 1965.
14. SCHOTT, G. L. and BIRD, P. F.: "Kinetic Studies of Hydroxyl Radicals in Shock Waves. IV. Recombination Rates in Rich Hydrogen-Oxygen Mixtures". *Jour. of Chem. Physics*, vol. 41, No. 9, pp. 2869-2876, nov. 1964.
15. DIXON-LEWIS, G.: "Flame Structure and Flame Reaction Kinetics. I. Solution of Conservation Equations and Application to Rich Hydrogen-Oxygen Flames". *Proc. Roy. Soc. A.*, pp. 495-513, 1967.
16. BELLES, F. E. and LANVER, M. R.: "Effects of Concentration and Vibrational Relaxation on Induction Period of Hydrogen-Oxygen Reaction". *NASA TN D-2540*, dec. 1964.
17. BASCOMBE, K. N.: "Calculation of Ignition Delays in the Hydrogen-Air System". *Comb. and Flame*, vol. 11, No. 1, feb. 1967, pp. 2-10.
18. MOMTCHILOFF, I. N.; TABACK, E. D., and BUSWELL, R. F.: *Ninth Symposium (International) on Combustion*, p. 220. Academia Press, New York, 1963.