

REACCIONES QUIMICAS CONTROLADAS POR LA DIFUSION

Por AMABLE LIÑAN MARTINEZ, ENRIQUE FRAGA FERNANDEZ-CUEVAS e IGNACIO DA-RIVA DE LA CAVADA

1. Introducción.

Las reacciones químicas controladas por la difusión son aquellas en que las especies reactantes están inicialmente separadas y la mezcla se realiza en condiciones tales que tiene lugar simultáneamente con la reacción química. En la terminología de la combustión este tipo de reacciones químicas se denominan llamas de difusión (*).

En estas llamas la zona de reacción (fig. 1) separa las dos especies reactantes, las cuales se difunden desde ambos lados hacia la llama. En la mayoría de los casos que se presentan en la práctica, estas especies reaccionan rápidamente al ponerse en contacto en la zona de reacción. Por lo cual, la velocidad de combustión o cantidad de productos que aparecen depende, fundamentalmente, de la facilidad de acceso por convección o difusión de dichas especies a la zona de reacción.

Una descripción de algunas de las características más importantes de estas llamas puede obtenerse utilizando la hipótesis de velocidad de reacción infinita, debida a BURKE y SCHUMANN (2); en este

caso, la zona de reacción se hace infinitamente delgada, y es un proceso de mezcla el que gobierna la posición y forma de la llama, así como la velocidad de combustión. Esta hipótesis elimina la cinética química del proceso simplificando las ecuaciones así como la solución. No obstante, esta solución ni da un criterio para la extinción de la llama, ni para la validez de las hipótesis y la solución. Es por lo que en el INTA (3, 4) se ha llevado a cabo un estudio de la estructura de las llamas de difusión incluyendo los efectos de velocidad finita de reacción química.

Nos limitaremos a considerar reacciones irreversibles de la forma $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$, en las que pueda utilizarse una velocidad de reacción global. Las velocidades de reacción, aunque finitas, las supondremos suficientemente grandes para que la reacción química tenga lugar en una zona muy delgada comparada con la de mezcla y que denominaremos capa límite química; en ella, los efectos de convección son despreciables frente a los de difusión, en sentido normal a la zona de reacción, y a los de reacción química. Las ecuaciones se reducen a ecuaciones diferenciales ordinarias y la cinética de la reacción aparece en la solución. La solución correspondiente a velocidad de reacción infinita o solución BURKE-SCHUMANN, que es cierta fuera de la zona de reacción, nos da las condiciones en los límites.

(*) Este trabajo, presentado en la XI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química, celebrada del 21 al 27 de octubre de 1963 en Bilbao, ha sido parcialmente subvencionado por la Office of Scientific Research OAR de la USAF a través de su European Office, Aerospace Research.

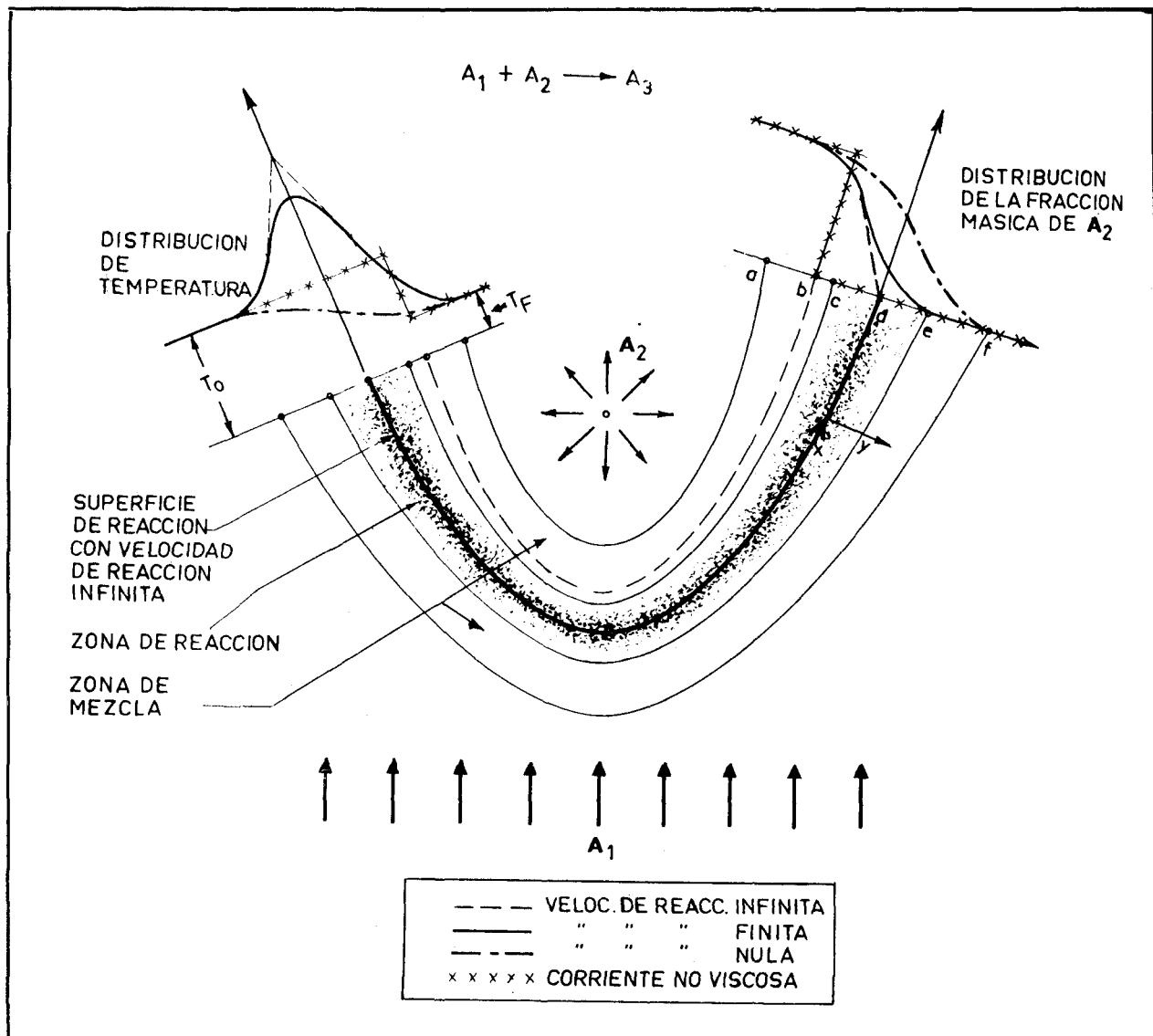


Figura 1.

A su vez, si el número de REYNOLDS es grande, la mezcla y combustión tienen lugar en una región muy delgada, que llamaremos zona de mezcla, y que puede estudiarse con las mismas aproximaciones de la teoría de la capa límite.

La posición de la zona de mezcla y las características fuera de ésta, pueden determinarse por medio de las ecuaciones del movimiento de fluidos no viscosos; pero hemos de permitir la existencia de discontinuidades en las distribuciones de la velocidad, densidad, temperatura y fracción de masa en el campo de la corriente, para satisfacer las condiciones de contorno.

En resumen, en el campo de la corriente aparecen tres zonas: una primera zona de reacción donde sólo se consideran los efectos de reacción química y difusión; una segunda zona o zona de mezcla donde la reacción química es nula y sólo se tienen en cuenta los efectos de convección y difusión, y, por último, el resto del campo de la corriente donde sólo la convección es importante.

En la figura 1 se han dibujado, en una sección, las distribuciones de temperatura y concentración de reactantes a través de las distintas zonas antes expresadas.

2. Ecuaciones generales.

Las ecuaciones que gobiernan el fenómeno son las siguientes (5) :

$$K_1 + K_2 + K_3 = 1; \quad [1]$$

$$f(K_i, p, \rho, T) = 0; \quad [2]$$

$$\vec{V} \cdot \nabla \vec{V} + \frac{1}{\rho} \nabla p - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \tau = 0; \quad [3]$$

$$\vec{V} \cdot \nabla K_i - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\rho D \nabla K_i) - \frac{w_i}{\rho} = 0; \quad [4]$$

$$\vec{V} \cdot \nabla T - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \left(\frac{\lambda}{c_p} \nabla T \right) + \frac{w_1}{\rho} \frac{q}{c_p} = 0; \quad [5]$$

$$\frac{w_2}{\nu \rho} = - \frac{w_3}{(1 + \nu) \rho} = \frac{w_1}{\rho} = -g(T, p) e^{-\frac{E}{RT}} K_1^a K_2^b; \quad [6]$$

K_1 y K_2 son las fracciones másicas de los reactantes y K_3 la de los productos; \vec{V} es la velocidad, p la presión, ρ la densidad, T la temperatura, w_i es la producción másica por unidad de volumen y tiempo de la especie i , para la cual utilizamos una expresión del tipo *ARRHENIUS*, donde $g(T, p)$ es un factor de frecuencia y E la energía de activación, y q el calor generado por unidad de la especie 1 al reaccionar con ν unidades de la especie 2, donde ν es la relación estequiométrica. D y λ son los coeficientes de difusión y conductividad del calor, c_p es el calor específico a presión constante.

La ecuación escrita en primer lugar se deduce de la definición de fracción másica. La segunda es la ecuación de estado. La tercera es la ecuación de la cantidad de movimiento y expresa el balance entre las fuerzas de inercia, de presión y de viscosidad; τ es el tensor de esfuerzos de viscosidad. La cuarta es la de conservación de masa para cada especie y expresa el balance entre el transporte por convección, por difusión y la producción másica por reacción química. La quinta es la ecuación de la energía que liga, como en la ecuación anterior, el transporte de calor por convección y conducción con la generación de calor por reacción química. El trabajo de las fuerzas de presión y de viscosidad es, en general, despreciable en este tipo de fenómeno frente a los términos que aparecen en esta ecuación.

El sistema, formado por nueve ecuaciones no lineales en derivadas parciales, al que hay que añadir las condiciones de contorno en cada caso particular, es prácticamente irresoluble en su forma más general, lo que hace necesaria la consideración de casos límites.

En las ecuaciones de conservación de masa y energía los tres sumandos son inversamente proporcionales a los tiempos mecánico, de difusión y químico, respectivamente. El tiempo mecánico t_m es el que invierte un volumen fluido en recorrer el campo de corriente; el tiempo de difusión t_d es el que necesita una molécula reactante para cruzar la zona de mezcla por difusión (a través de las otras especies) y el tiempo químico $t_c = g(T_f, p) e x p (-E/RT_f)$ es el necesario para que, puestos en contacto los reactantes, la reacción química alcance un cierto grado de avance.

3. Solución Burke-Schumann.

Como habíamos indicado en la introducción, se presenta un caso límite con gran interés práctico cuando el tiempo químico es muy pequeño con respecto a los tiempos mecánico y de difusión (velocidad de reacción muy grande). En este caso las ecuaciones [4] y [5] no es posible que se verifiquen, a no ser que el último sumando sea comparable con los dos anteriores, para lo cual, a la vista de la relación [6] ha de cumplirse que bien K_1 o K_2 sean muy pequeños. Esta condición expresa que si en algún punto (zona de reacción) coexisten ambos reactantes la reacción se verifica instantáneamente, y por las condiciones de contorno a un lado de esta zona existirá solamente uno de los reactantes ($K_2 = 0$), mientras que al otro lado se verificará $K_1 = 0$.

El caso límite en el que el tiempo químico es nulo equivale al estudiado por BURKE y SCHUMANN al introducir la hipótesis de velocidad de reacción infinita. En este caso, la zona de reacción es infinitamente delgada, y actúa como sumidero para las especies reactantes que llegan en proporción estequiométrica y como fuente de productos y el calor, ambos generados por la reacción química. Las ecuaciones se simplifican al desaparecer el término de producción másica $\frac{w_1}{\rho}$, con lo que al quedar únicamente los términos de convección y difusión, el problema se reduce a uno de mezcla: problema que ha sido tratado por diversos autores, utilizando las aproximaciones usuales en la teoría de la capa límite. La solución a este problema, que denominaremos solución BURKE-SCHUMANN, permite calcular, en particular, la posición de la superficie de reacción, distribución de concentraciones y temperatura, y consumo de reactantes por unidad de tiempo y de superficie de reacción, obteniéndose como temperatura en dicha superficie la de la combustión adiabática T_f .

En la figura 2 se muestra esquemáticamente la superficie de reacción, así como las distribuciones de temperatura y fracciones másicas de A_1 y A_2 . También están representadas algunas superficies de temperatura y concentración constante.

Es interesante observar que la solución BURKE-SCHUMANN verifica idénticamente el sistema de ecuaciones más general [1] - [5], así como todas las condiciones de contorno, y no es la solución verdadera debido a que las derivadas primeras en la superficie de reacción son discontinuas en ella.

4. Capa límite química.

Vamos a ver a continuación cómo la velocidad de reacción finita influye en el espesor de la

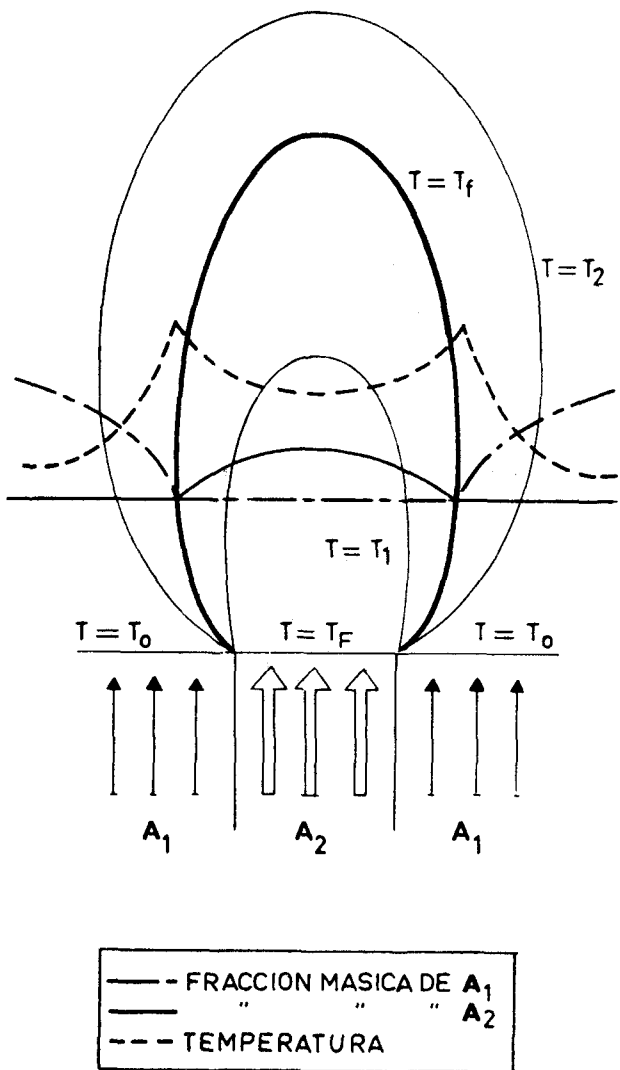


Figura 2.

zona de reacción así como en la distribución de temperatura y fracciones másicas.

De lo dicho anteriormente es lógico suponer que a velocidades de reacción grandes, pero finitas, el espesor de la zona de reacción (nulo para la solución BURKE-SCHUMANN) sea pequeño comparado con el de la zona de mezcla, y también, que las derivadas segundas normales a la zona de reacción (infinitas en la solución BURKE-SCHUMANN) serán muy grandes comparadas con las demás derivadas que aparecen en la ecuación. Esto puede demostrarse de forma rigurosa [4] escribiendo las ecuaciones generales en un sistema de coordenadas curvilíneas, donde la x está medida a lo largo de la superficie de la reacción, y la y normalmente a ella (fig. 1), y procediendo, para la obtención de las ecuaciones como en la teoría de la capa límite. El sistema de ecuaciones en la zona de reacción toma la forma:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D \frac{\partial K_i}{\partial y} \right) = - \frac{w_i}{\rho}; \quad [7]$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{q}{c_p} \frac{w_1}{\rho}. \quad [8]$$

La ecuación de la cantidad de movimiento [3] indica en este caso que la presión es una función únicamente de x , y coincide con la obtenida en la solución BURKE-SCHUMANN en la superficie de reacción. Las ecuaciones [1] y [2] no sufren modificación. Como condiciones de contorno establecemos que al alejarse de la zona de reacción ($y \rightarrow \pm \infty$) las distribuciones de temperatura y fracciones másicas coinciden con las obtenidas en la solución BURKE-SCHUMANN.

Obsérvese que en el nuevo sistema a resolver aparecen únicamente derivadas respecto a y , y por lo tanto, puede resolverse como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, donde la variable x aparece sólo como un parámetro.

Si suponemos ahora que $\rho^2 D$, $\rho \lambda$ y c_p son constantes, y si en la expresión [6] sustituimos la temperatura por un valor función únicamente de x e igual al máximo T_c , que puede alcanzar dicha temperatura en la zona de reacción, con lo cual [6] toma la forma:

$$\frac{w_1}{\rho} = - g(T_c, p) e^{-\frac{E}{RT_c}} K_1^a K_2^b,$$

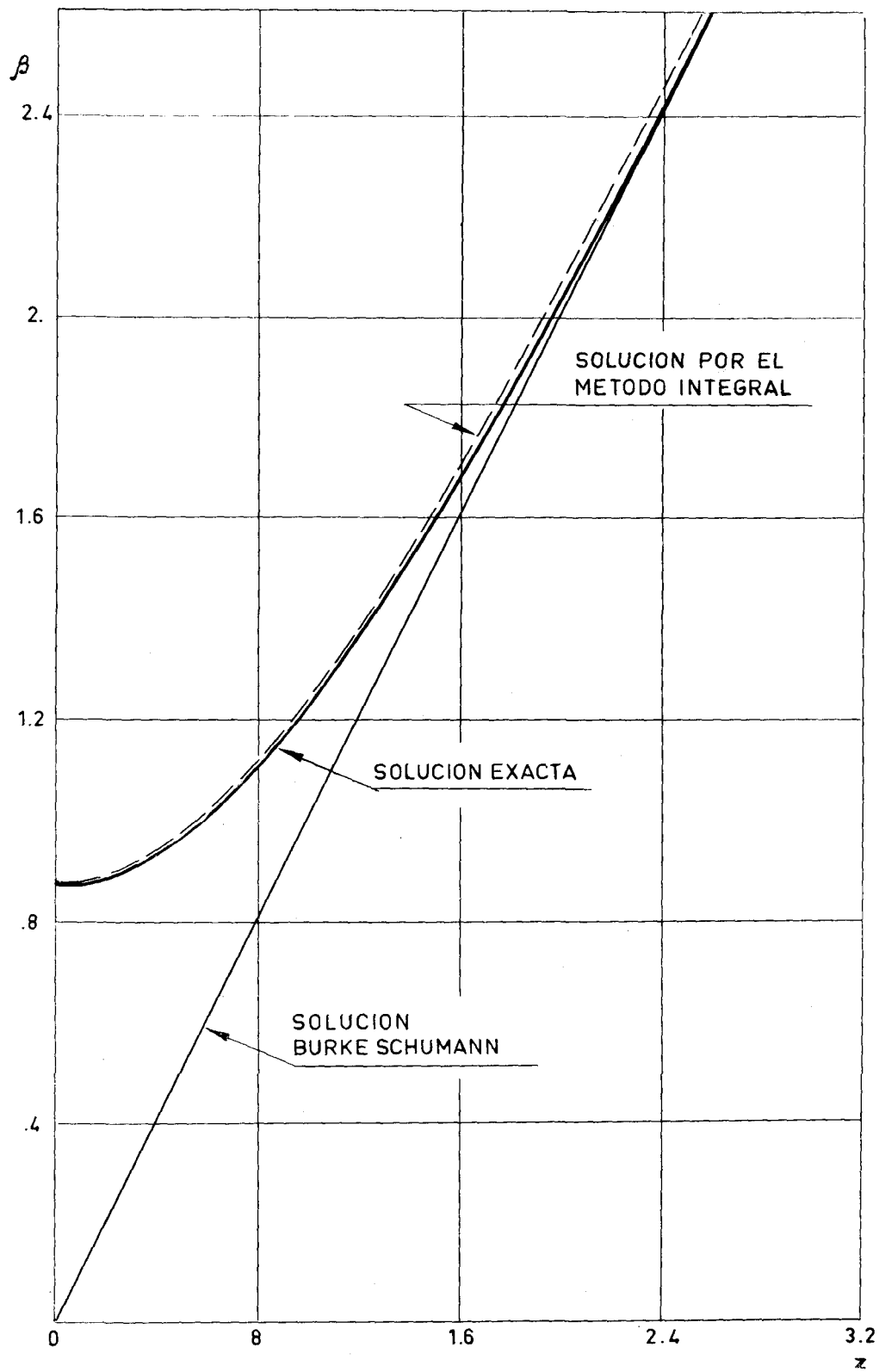


Figura 3.

y el sistema [7], [8] puede reducirse a

$$\frac{d^2 \beta}{dz^2} = (\beta - z)^a (\beta + z)^b, \quad [9]$$

y con las condiciones de contorno $\beta = z = 0$ para $z \rightarrow \pm \infty$, donde:

$$\beta = (A \cdot x)^{1/(a+b+1)} [1 - \theta + B \cdot y/\sqrt{x}];$$

$$z = (A \cdot x)^{1/(a+b+1)} \cdot C \cdot y/\sqrt{x} \quad \theta = (\Gamma - T_0)/(T_f - T_0).$$

El parámetro $A \cdot x$ depende de la cinética química y del proceso de mezcla, mientras que los B y C dependen únicamente del proceso de mezcla. Para su determinación analítica es necesario conocer previamente la solución BURKER-SCHUMANN. El parámetro $A \cdot x \sim t_d/t_c = \rho^2_0 D_0/m^2 t_c$, donde m es el consumo de combustible por unidad de tiempo y superficie de la zona de reacción.

La ecuación [9] puede resolverse por un método integral aproximado (4), obteniéndose así en forma explícita la distribución de temperatura y

fracciones másicas en la zona de reacción. La solución es:

$$\beta = \beta_1 + (z - z_1) \operatorname{erf} k(z - z_1) - \frac{1}{\sqrt{\pi} k} (1 - e^{-k^2(z-z_1)^2}); \quad [10]$$

donde

$$\beta_1 = \frac{a+b}{2} \left[\frac{2}{\pi a^a b^b} \left(\sqrt{1 + \frac{\pi(a+b)}{2ab}} - 1 \right) \right]^{1/(a+b+1)}$$

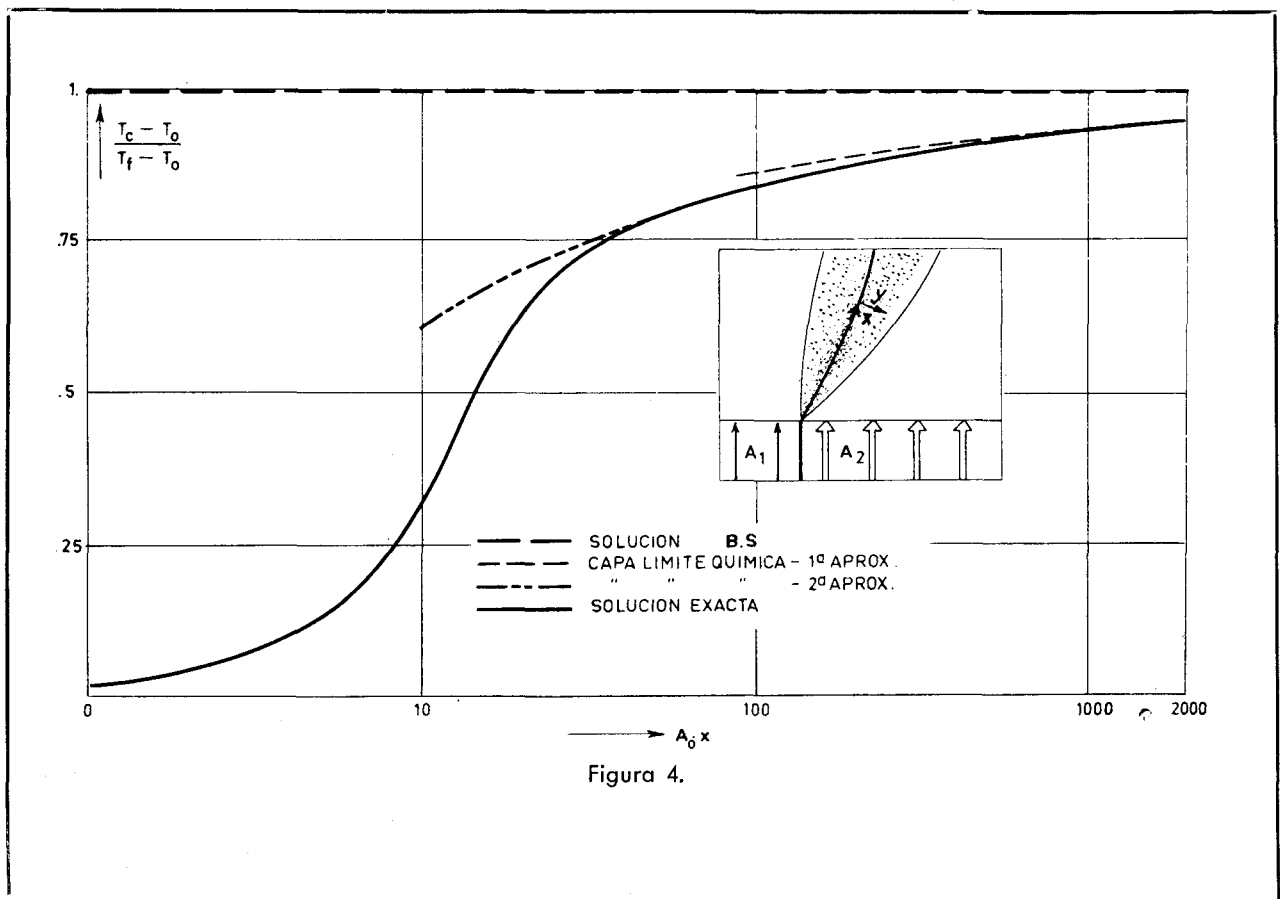
$$z_1 = \frac{b-a}{b+a} \beta_1 \quad k = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2a}{a+b} \right)^a \left(\frac{2b}{a+b} \right)^b \beta_1^{a+b}.$$

En la figura 3 se compara la solución exacta con la obtenida por el método integral en el caso particular $a = b = 1$.

En particular, la temperatura T_c en $y = 0$ viene dada por:

$$\theta_c = 1 - \frac{\beta(0)}{(A \cdot x)^{1/(a+b+1)}}. \quad [11]$$

El parámetro $(A \cdot x)$ mide las desviaciones respecto a la solución BURKE-SCHUMANN. A es fun-



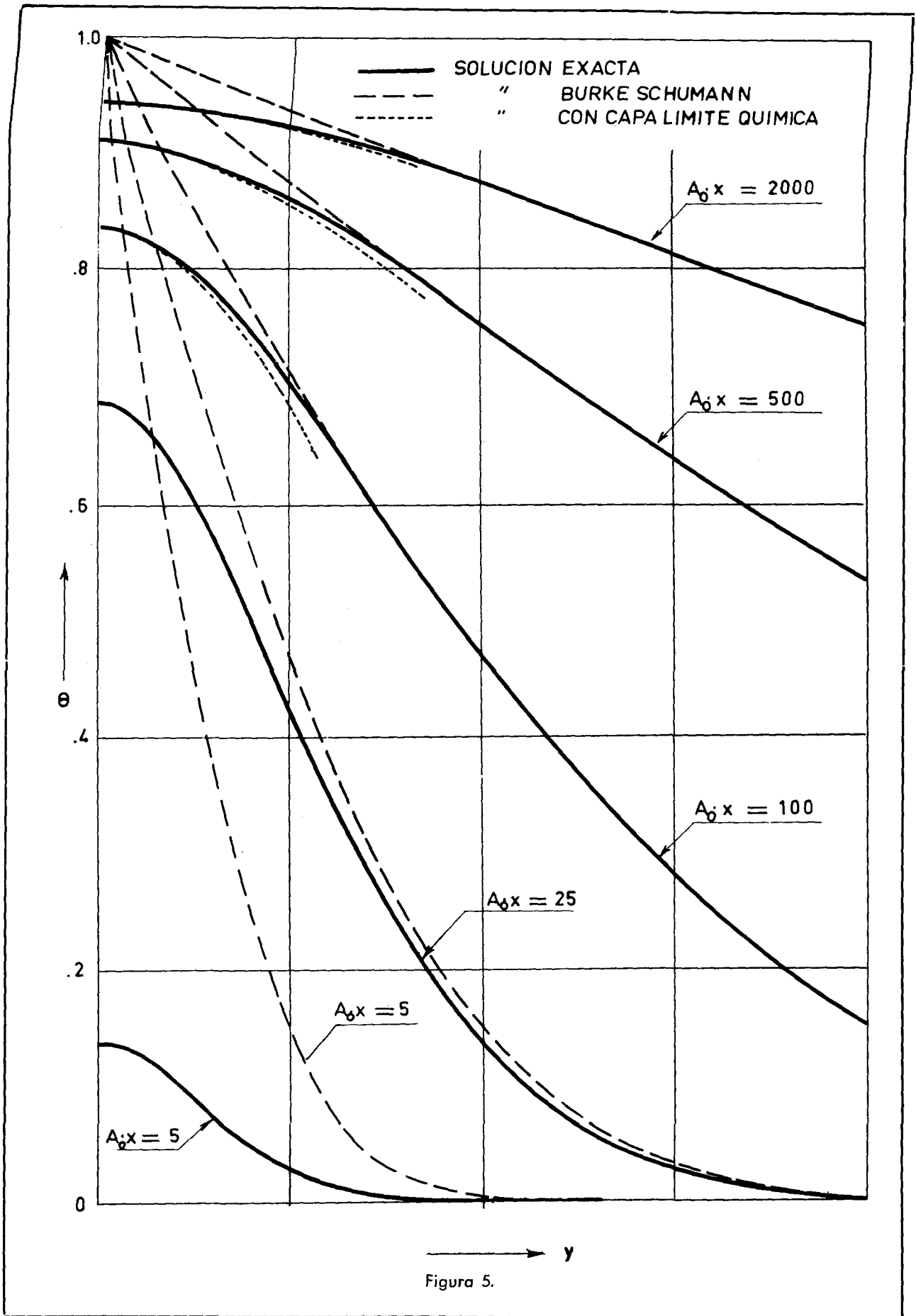


Figura 5.

ción de T_c , luego [11] es una ecuación para la determinación de T_c . En primera aproximación podemos sustituir en [11] $A(T_c)$ por $A_0 = A(T_f)$.

Si $\theta_c < 0,8$ y la energía de activación es grande, las velocidades de combustión disminuyen apreciablemente, y la reacción prácticamente se anula. Esto ocurre cuando $A_0 \approx 80$.

La relación entre los espesores de la zona de reacción y la de mezcla δ_c/δ_m es del orden de $(1 - \theta_c)$, y empieza a no ser despreciable cuando $\theta_c < 0,8$. De manera que el criterio para la validez de la hipótesis de velocidad de reacción infinita y solución BURKE-SCHUMANN coincide, aproximadamente, con el criterio de extinción: $A_0 \cdot x \approx 80$.

En las figuras 4 y 5 se compara la solución exacta con las diferentes soluciones aproximadas de la mezcla y reacción de dos corrientes paralelas de combustible y oxidante, que se mueven con la misma velocidad.

Referencias.

1. WOHL, K., y SHIPMANN, C. W.: *Diffusion flames*, Combustion Processes, vol. 2, High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, págs. 365-404, Princeton Univ. Press, 1956.
2. BURKE, S. P., y SCHUMANN, T. E. W.: *Diffusion Flames*, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, No. 10, pp. 998-1004, Oct. 1928.
3. LIÑÁN, A.: *On the Internal Structure of Laminar Diffusion Flames*, OSR/EOAR TN 62-24. INTA. Madrid, 1961.
4. LIÑÁN, A.: *On the Structure of Laminar Diffusion Flames*. INTA T.R. FM 63-2. Madrid, 1963.
5. MILLÁN, G.: *Aerothermochemistry*. INTA. ARDC Contract No. AF61 (514), 441. Madrid, 1958.