

# COMBUSTION DE PROPULSANTES LIQUIDOS BAJO CONDICIONES SUPERCRITICAS

Por C. SANCHEZ TARIFA,  
A. CRESPO  
E. FRAGA

Dres. Ings. Aeronáuticos del INTA.

## RESUMEN

*Se estudia en este trabajo la combustión de propulsores líquidos en forma de gotas en condiciones supercríticas, en las que el calor de evaporación se anula y la tensión superficial desaparece.*

*Se estudia el problema mediante un modelo físico simplificado y se resuelve utilizando métodos numéricos. Se incluye también una solución analítica para el caso usual en el que los propulsores se inyectan en las cámaras de combustión a temperaturas muy inferiores a sus temperaturas críticas.*

*Se concluye que la combustión supercrítica es normalmente mucho más rápida que la combustión subcrítica y que su carácter es esencialmente no estacionario.*

## 1. Introducción.

Las presiones alcanzadas en las cámaras de combustión de los motores cohete han llegado a ser mayores que las presiones críticas de los oxidantes y combustibles de más frecuente utilización, tales como el hidrógeno, oxígeno y keroseno. Esta es la razón del interés tecnológico que tiene el estudio de la combustión supercrítica.

Normalmente los propulsores son almacenados en los tanques de los cohetes a temperaturas próximas a aquellas que corresponderían a la de ebullición a la presión ambiente, y la presión de vapor en los tanques es próxima a una atmósfera. Por tanto, los propulsores son en general inyectados en la cámara de combustión a presiones supercríticas, pero a temperaturas considerablemente inferiores a la crítica.

La tensión superficial de una gota es función de su temperatura [1] y se hace cero para una gota rodeada de sus vapores, cuando ésta alcance

la temperatura crítica. Es por esto por lo que bajo las condiciones antes descritas, es de esperar que el propulsante inyectado forme un conjunto de gotas. Dichas gotas se vaporizarán a presiones supercríticas, pero a temperaturas subcríticas. Sin embargo, la temperatura de la gota irá aumentando, y a medida que esto pasa, la tensión superficial irá disminuyendo hasta que se haga cero. Lo mismo le sucederá al calor de vaporización. Cuando esto suceda la gota se habrá convertido en una masa de fluido rodeada por una mezcla de ese mismo fluido y de los productos de la combustión. Es entonces cuando la evaporación o combustión supercríticas, propiamente dichas, comienzan.

Puede demostrarse [2] y se ha comprobado experimentalmente que para una gota inyectada a presión supercrítica y a temperatura subcrítica, el tiempo necesario para que se alcance la temperatura supercrítica es muy corto, y que durante dicho tiempo sólo un tanto por ciento muy pequeño de fluido se evapora.

Este caso importante en el que la combustión se inicia a la temperatura crítica será considerado en este estudio, aunque el modelo físico usado será aplicable durante toda la combustión supercrítica. Algunas suposiciones simplificadoras relacionadas con los coeficientes de transporte y la densidad de la mezcla hacen que los cálculos presentados sean más apropiados para describir el fenómeno en condiciones supercríticas bastante por encima de las críticas; bajo estas condiciones el proceso es similar al de la combustión de una masa de gas rodeada por una atmósfera reactante.

Los fenómenos de vaporización o combustión supercrítica de gotas son esencialmente diferentes de los correspondientes fenómenos subcríticos. La aplicación de la teoría clásica cuasiestacionaria [3, 4] daría velocidades de combustión infinitamente grandes, ya que el calor de vaporización se hace cero al alcanzarse condiciones supercríticas. Bajo condiciones supercríticas el proceso es esencialmente controlado por la difusión y el flujo de calor que llega a la gota se invierte en incrementar su temperatura. Por otra parte, tampoco es posible hablar de una gota, puesto que al alcanzarse las condiciones críticas, se convierte aquélla en una masa de gas rodeada por una mezcla de ese mismo gas y de los productos inertes.

La existencia de una gota con una superficie de separación, durante el proceso de combustión, tal como ciertos investigadores han supuesto, sólo puede ser admitida físicamente en el caso límite de que los coeficientes de difusión muestren una muy marcada dependencia con las concentraciones de las especies para condiciones próximas a las críticas. Esta suposición no ha sido todavía justificada. Este caso es ampliamente discutido en la referencia [5].

Existen diversos estudios sobre combustión supercrítica. Spalding [6] hizo un estudio en el que suponía que, bajo condiciones críticas, la gota podía ser considerada como una masa de fluido concentrada inicialmente en un punto. Un estudio similar ha sido hecho por este grupo [7]. No obstante estos estudios dan poca información acerca de la naturaleza del proceso de la combustión supercrítica.

Rossner [8] hizo un interesante estudio sobre este problema basándose en un trabajo suyo previo, relativo a la liberación de masas químicas reactivas en la atmósfera [9]. Las suposiciones introducidas en su modelo conducen a un problema puro de difusión para el que existe una solución analítica exacta. Mediante este tratamiento se obtienen algunos resultados interesantes, pero las aproximaciones, tal como dice el mismo autor, son sólo

válidas cuando el proceso ocurre lejos de las condiciones críticas, mientras que en el caso real el proceso siempre empieza a la temperatura crítica, como se indicó anteriormente. En el trabajo presentado a continuación se demuestra que para diferencias apreciables de temperatura entre la gota y la atmósfera que le rodea existe una velocidad apreciable del fluido que afecta fundamentalmente todo el proceso; solamente al final, cuando las temperaturas se igualen, es posible admitir la no existencia de dicha velocidad, Rossner [8], sin embargo, ignora su existencia siempre.

Un excelente trabajo experimental sobre la combustión supercrítica de gotas que se queman en una atmósfera en reposo, ha sido llevado a cabo por Faeth y sus colaboradores [10]. Las principales conclusiones de este trabajo son que la velocidad de combustión de gotas toma un valor máximo alrededor de las condiciones críticas y que la temperatura de la gota aumenta rápidamente al alcanzarse las condiciones críticas.

Lazar y Faeth [11] realizaron otro trabajo sobre este tema, en el que se incluía un trabajo teórico para el que, sin embargo, se usaba un modelo estacionario.

Todos estos trabajos, tanto teóricos como experimentales, se refieren a la vaporización o combustión de gotas en atmósferas en reposo, no teniendo en cuenta, por tanto, efectos de convección forzada.

Cualquier trabajo posterior que pretenda ser continuación de estudios preliminares, de naturaleza similar al aquí presentado, debe tener en cuenta los efectos de convección forzada tal y como se presentan en las cámaras de combustión reales. Debido a la ausencia de la tensión superficial, los efectos de convección forzada pueden tomar particular importancia, por la facilidad con que entonces pueden deformarse o romperse las gotas debido a los esfuerzos aerodinámicos originados por el movimiento de la gota relativo a la atmósfera. Existen algunos trabajos experimentales que pueden introducir a dicho tema [12, 13].

## 2. Ecuaciones generales. Modelo físico.

Se supone que la gota o masa de gas está rodeada de una atmósfera en reposo, que hay simetría esférica, y que la presión es constante. Hay tres tipos de especies químicas: 1, fluido de la gota; 2, fluido que rodea la gota; 3, productos de la combustión.

Las ecuaciones a considerar son las de conservación de la masa, especies y energía:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho V) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho v \frac{\partial Y_i}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \rho D \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = W_i, \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{q_r W_p}{C_p}. \quad (3)$$

Se supondrá una llama infinitamente delgada fuera de la cual hay especies 3 y 2 y dentro 3 y 1. Los calores específicos se suponen constantes. Los coeficientes de transporte sólo dependen de las temperaturas. Puesto que la presión es constante el producto de la densidad por la temperatura también se supone constante.

En el infinito la composición y temperatura del gas se suponen conocidas:

$$r = \infty \begin{cases} T = T_\infty \\ Y_{1\infty} = 0 \\ Y_2 = Y_{2\infty} \\ Y_3 = Y_{3\infty} \end{cases} \quad (4)$$

En el origen se cumple:

$$r = 0 \begin{cases} \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\ \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

En nuestro problema se supondrá una distribución inicial de temperaturas y concentración de la forma:

$$t = 0 \begin{cases} r < r_{s0} & T = T_0, \quad Y_1 = 1, \quad Y_2 = 0 \\ r > r_{s0} & T = T_\infty, \quad Y_1 = Y_{1\infty}, \quad Y_2 = Y_{2\infty} \end{cases} \quad (6)$$

Como consecuencia:

$$t = 0, \quad V = 0. \quad (7)$$

Además se debe cumplir:

$$\begin{aligned} t > 0, \quad r = 0, \quad V = 0, \\ t > 0, \quad r = \infty, \quad V = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Además se debe imponer la condición de que en el frente de llama hay continuidad de temperaturas, que las fracciones másicas de combustible y oxidante sean cero y de que lleguen a la llama en relación estequiométrica.

### 3. Resolución del sistema.

Combinando las ecuaciones (1) y (4) se obtiene:

$$\frac{\partial (T \rho r^2)}{\partial t} + \frac{\partial (T \rho V r^2)}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0. \quad (9)$$

Por ser la presión constante el primer término desaparece y la ecuación (9) se integra respecto a  $r$ :

$$\rho V r^2 T = r^2 \frac{\lambda}{C_p} \frac{\partial T}{\partial r} + H(t). \quad (10)$$

Donde  $H(t)$  se calcula a partir de las condiciones de contorno:

$$H(t) = 0 \quad \text{dentro de la llama};$$

$$H(t) = \frac{\lambda}{C_p} r_f^2 \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_f^- - \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)_f^+ \right] \quad \text{fuera de la llama.} \quad (11)$$

Introduciendo las siguientes variables adimensionales:

$$\begin{aligned} x &= \frac{r}{r_{s0}}, \\ \theta &= \frac{T}{T_\infty}, \\ \tau &= \frac{D_\infty}{r_{s0}^2} t, \end{aligned} \quad (12)$$

y suponiendo que el número de Lewis vale uno, se obtiene:

$$\frac{1}{\theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \sigma(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \frac{K(\tau)}{\theta^2} \frac{1}{x^2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (13)$$

$$\frac{1}{\theta^2} \frac{\partial Y_2}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^2 \sigma(\theta) \frac{\partial Y_2}{\partial x} \right) - \frac{K(\tau)}{\theta^2} \frac{1}{x^2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (14)$$

donde:

$$\sigma(\theta) = \frac{\rho^2 D}{\rho_{\infty}^2 D_{\infty}} = \frac{\lambda T_{\infty}}{\lambda_{\infty} T}, \quad (15)$$

$$K(\tau) = \frac{H(t)}{\rho_{\infty} D_{\infty} r_{s0} T_{\infty}}, \quad (16)$$

El sistema anterior admite una integral inmediata:

$$(1 + \alpha) Y_1 + \alpha \frac{C_p T_{\infty}}{q_r} \theta = -\frac{Y_{2\infty}}{\nu} + \frac{\alpha C_p T_{\infty}}{q_r} r < r_f, \quad (17)$$

$$-\frac{Y_2}{\nu} + \alpha \frac{C_p T_{\infty}}{q_r} \theta = -\frac{Y_{2\infty}}{\nu} + \frac{\alpha C_p T_{\infty}}{q_r} r > r_f.$$

La temperatura de la llama se obtiene haciendo  $Y_1 = Y_2 = 0$ :

$$\theta_f = \frac{(\alpha C_p T_{\infty}/q_r) - (Y_{2\infty}/\nu)}{(\alpha C_p T_{\infty}/q_r)}, \quad (18)$$

donde:

$$\alpha = \frac{1 + Y_{2\infty}/\nu}{(C_p T_{\infty}/q_r) (1 - \varepsilon) - 1}. \quad (19)$$

#### 4. Análisis asintótico.

Un caso de importante aplicación práctica suele ser aquel para el que el cociente  $T_0/T_{\infty}$  es muy pequeño. En este caso el problema antes descrito puede ser resuelto analíticamente mediante un análisis asintótico. El estudio correspondiente se basa en la existencia de tres regiones en el plano físico:

*Región interior:*

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} \simeq 0 (\varepsilon^2) \rightarrow 0 \quad \theta = \varepsilon = \frac{T_0}{T_{\infty}}; \quad (20)$$

$x$  es de orden unidad.

*Región exterior.*

En esta región el tiempo característico es grande, del orden de  $1/\varepsilon$ , por lo que el proceso es casi estacionario. La solución viene entonces dada por:

$$\theta = \frac{A_1}{x} + B_1 \quad (\text{dentro de la llama}), \quad (21)$$

$$\frac{\theta}{A_2} - \frac{K(t)}{A_2^2} \ln(K - A_2 \theta) = \frac{1}{x} + B_2 \quad (\text{fuera de la llama}). \quad (22)$$

*Región de transición.*

Esta es una región delgada donde los términos convectivos y no estacionarios son comparables. Usando nuevas variables adimensionales:

$$Z = \frac{x - x_s}{\varepsilon}, \quad \tau_1 = \varepsilon \tau, \quad \theta_1 = \frac{\theta}{\varepsilon}, \quad (23)$$

la ecuación resultante es:

$$\frac{d x_s}{d \tau_1} \frac{1}{\theta_1^2} \frac{\partial \theta_1}{\partial z} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z^2}, \quad (24)$$

cuya solución es:

$$(\theta_1 - 1) + \ln(\theta_1 - 1) = -\left(\frac{d x_s}{d \tau_1}\right) z + B \quad (25)$$

Todas las constantes de integración, así como el valor de la velocidad de recesión de la superficie de la gota se determinan empalmando las diferentes soluciones. En particular se encuentra que la velocidad de recesión viene dada por:

$$\frac{d x_s^2}{d \tau} = -\frac{1}{\tau_{\text{ext}}}, \quad (26)$$

donde:

$$\tau_{\text{ext}} = \frac{1}{2\varepsilon \left[ 1 + \frac{q_r}{C_p T_{\infty}} \ln \left( 1 + \frac{Y_{2\infty}}{\nu} \right) \right]} \quad (27)$$

también se encuentra que el cociente del radio de la gota y del radio de la llama es constante y viene dado por:

$$\frac{x_f}{x_s} = \frac{\left(1 + \frac{Y_{2\infty}}{\nu}\right) \left[ \frac{q_r}{C_p T_\infty} \ln\left(1 + \frac{Y_{2\infty}}{\nu}\right) = 1 \right]}{\frac{q_r}{C_p T_\infty} \ln\left(1 + \frac{Y_{2\infty}}{\nu}\right) \left(1 + \frac{Y_{2\infty}}{\nu}\right) + \left(1 - \frac{q_r}{C_p T_\infty}\right) \frac{Y_{2\infty}}{\nu}} \quad (28)$$

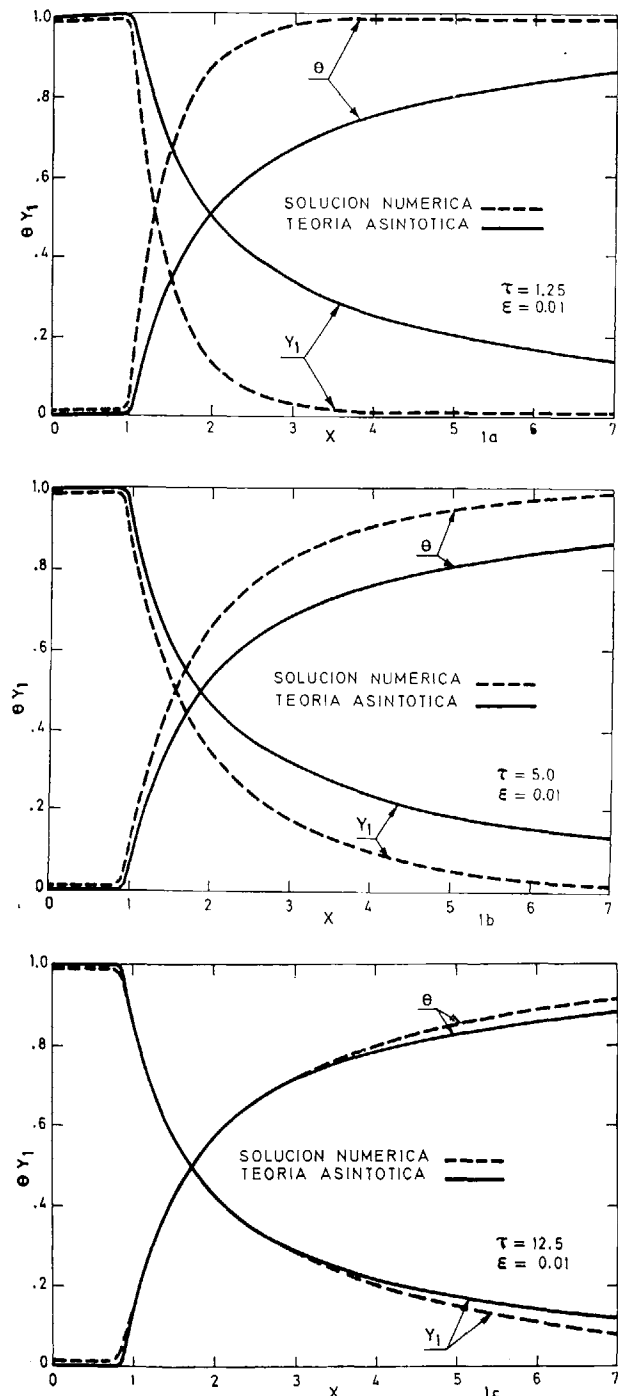


Fig. 1, a, b, c. — Distribución de fracciones másicas y temperaturas para distintos tiempos (sin combustión).

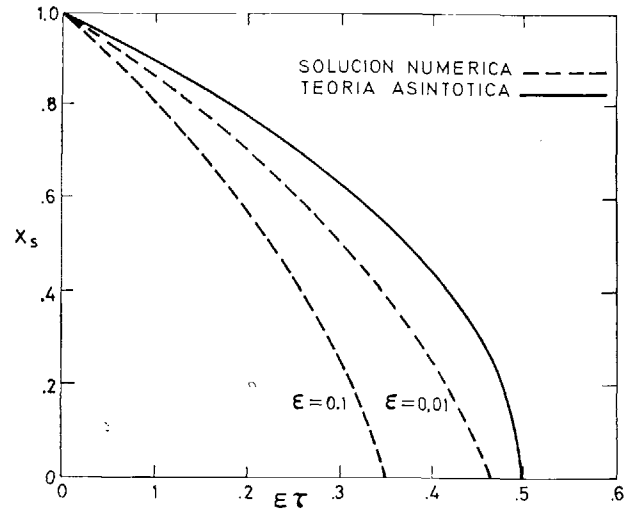


Fig. 2. — Radio aparente de la gota como función del tiempo (sin combustión).

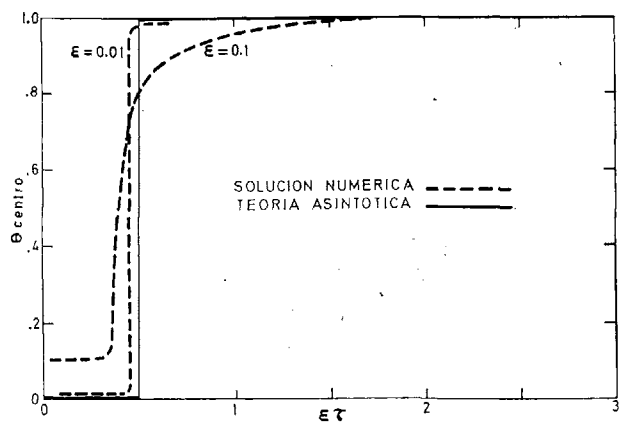


Fig. 3. — Temperatura en el centro como función del tiempo (sin combustión).

## 5. Resultados y conclusiones.

Los resultados numéricos se reducen por simplicidad al caso de que no haya combustión, lo que corresponde en condiciones subcríticas a un proceso puro de vaporación, y en supercríticas a uno de mezcla.

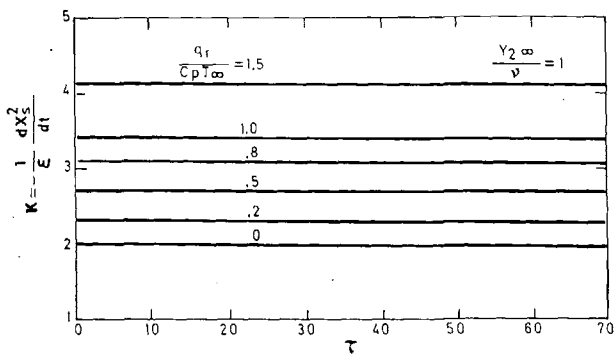
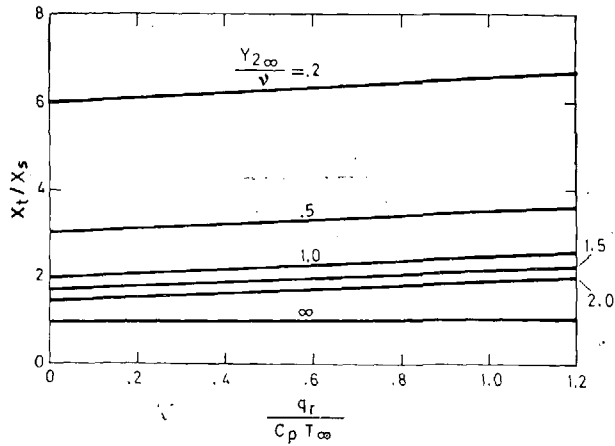


Fig. 4. — Teoría asintótica para el caso en que haya combustión. 4, a, cociente de los radios de la llama y de la gota. 4, b, constante de la velocidad de combustión.

Algunos de los resultados se muestran en las figuras 1, 2 y 3, en las que, para comparar, también se incluyen los resultados numéricos.

La conclusión más interesante es que, cuando la temperatura inicial es pequeña comparada con la de la atmósfera que la rodea, existe un radio de gota aparente. Esta gota mantiene su temperatura inicial y su composición durante todo el proceso (figuras 1 y 2), y su superficie está caracterizada por un cambio repentino en las derivadas de los perfiles de temperatura y concentración.

Para valores pequeños de  $\epsilon$  los resultados numéricos y analíticos coinciden prácticamente (figuras 1, 2 y 3).

Otro resultado interesante es que la velocidad de reacción referida al radio aparente de la gota es constante, tal como sucede en condiciones subcríticas:

$$\frac{d r^2}{d t} = \frac{r_0^2}{t_{\text{ext}}} = K,$$

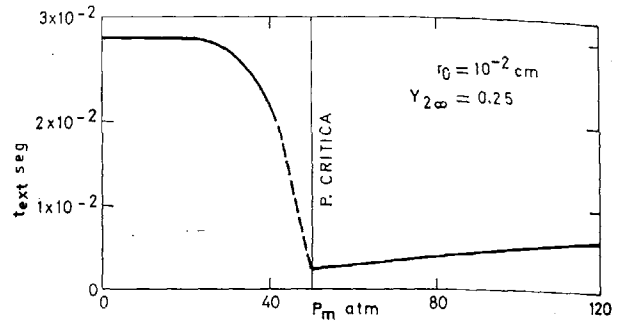


Fig. 5. — Tiempo de vida para la combustión supercrítica de gotas de  $O_2$  en  $H_2$ . Radio inicial de la gota constante.

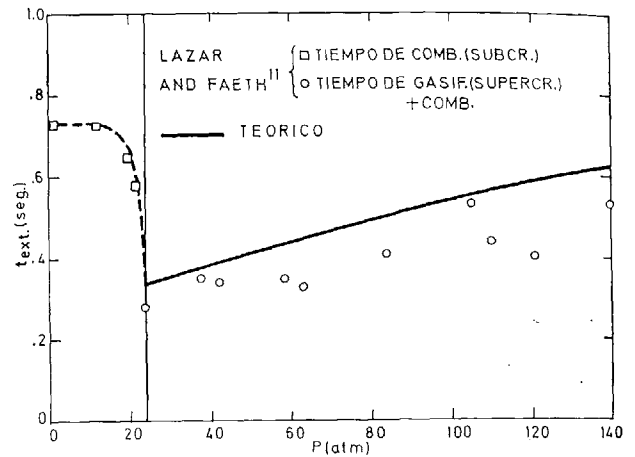


Fig. 6. — Tiempo de vida para la combustión de *n*-decano en aire para una masa inicial dada de combustible. Dicha masa inicial corresponde a la de una gota de líquido de  $875 \mu$ . Comparación con resultados experimentales.

El cociente del radio de la llama y del de la gota es constante, aunque existe una etapa previa, no considerada en el tratamiento asintótico, en la que el radio de llama crece hasta alcanzar su valor casi estacionario. Los valores de las velocidades de reacción y del cociente del radio de la llama y el aparente de la gota se muestran en la figura 4. Una gota arde más rápidamente en condiciones supercríticas, si se compara con otra de igual radio en condiciones subcríticas. El tiempo más pequeño de quemado corresponde a las condiciones críticas. En general, no se puede asegurar nada si se comparan dos gotas de la misma masa.

Estas conclusiones se muestran en las figuras 5 y 6, en las que se hace aplicación a la combustión de gotas de oxígeno quemándose en hidrógeno, o a gotas de *n*-decano en aire. En la figura 6 se muestran los resultados experimentales de Faeth [10]. Se puede ver que nuestra teoría predice muy, aproximadamente, los resultados experimentales.

## LISTA DE SIMBOLOS NO DEFINIDOS EN EL TEXTO

$C_p$  = calor específico a presión constante.

$D$  = coeficiente de difusión.

$q_r$  = calor de reacción por unidad de masa combustible.

$r$  = distancia al centro.

$t$  = tiempo.

$T$  = temperatura.

$T_0$  = temperatura inicial dentro de la gota.

$V$  = velocidad.

$x$  = distancia adimensional.

$W$  = velocidad de producción de las especies.

$\lambda$  = coeficiente de transmisión de calor.

$\nu$  = relación estequiométrica.

$\tau$  = tiempo adimensional.

$\theta$  = temperatura adimensional.

### *Subíndices.*

$s$  = superficie de la gota.

$f$  = llama.

$0$  = condiciones iniciales.

## BIBLIOGRAFIA

1. RICE, O. K.: "Critical Phenomena", de "High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion", vol. I. Editor, F. D. Rossini, Princeton, 1955 pág. 449, sección E.
2. WIEBER, P. R.: AIAA J.1, págs. 2764-2769 (1963).
3. SÁNCHEZ-TARIFA, C.; PÉREZ DEL NOTARIO, P., and GARCÍA MORENO, F.: "Combustion of Liquid Monopropellants and Bipropellants in Droplets". Eight Symposium (International) on Combustion, pages 1035-1056, 1962.
4. WILLIAMS, F. A.: "On the Assumptions underlying Droplet Vaporization and Combustion Theories". Technical Note, Lockheed, LMSD-288098 November 1959.
5. SÁNCHEZ-TARIFA, C.; CRESPO, A.; FRAGA, A., and MUÑOZ TORRALBO, A.: "Supercritical Combustion of Fuels and Propellants in Droplets". Air Force Office of Scientific Research, Office of Aerospace Research, Grant 68-0027, Final Report.
6. SPALDING, D. B.: ARSJ, 29, p. 828-835 (1959).
7. PÉREZ DEL NOTARIO, P., and SÁNCHEZ-TARIFA, C.: "Ninth International Symposium on Combustion", p. 65-71, 1963.
8. ROSSNER, D. E.: "On Liquid Droplet Combustion at High Pressures". AIAA J., vol, 5 No. 1, p. 163-166 (1967).
9. ROSSNER, D. E.: "Diffusional Theory of Reactive Chemical Releases". Aero. Chem. Research Labs. Inc. Princeton, N. J. TP-128 (Febreo 1966).
10. FAETH, G. M., et al.: "Twelfth Symposium (International) on Combustion", p. 9-18. The Combustion Institute, 1970.
11. LAZAR, R. S.; FAETH, G. M.: "Thirteenth Symposium (International) on Combustion". En publicación. The Combustion Institute, 1970.
12. TORDA, T. P.; MALLAH, K. N.: "Evaporation and Dreakup of Liquid Propellant Sprays and Droplets in Supercritical Environment" IIIrd International Conference on Space Technology. Mayo 1971, Roma.
13. NATARAJAN, R., and BRZUSTOWSKI, T. A.: "Some New Observations on the Combustion of Hydrocarbon Droplets at Elevated Pressures". Combustion Science and Technology, vol. 2, No. 4, December 1970, p. 159-267.