
ALGORITMO ESTEQUIOMETRICO PARA EVALUAR COMPOSICIONES EN EQUILIBRIO DE SISTEMAS MULTIREACTIVOS

Aplicación a un proceso de combustión de Gasolina (Octano)

Juan Manuel Barraza Burgos
Profesor Asistente Departamento de Mecánica de Fluidos y Ciencias Térmicas
Universidad del Valle

RESUMEN

Utilizando un algoritmo tipo estequiométrico, se evalúa la composición del Monóxido de Carbono (CO) y del Oxido Nítrico (NO) producidos en el proceso de combustión de octano a bajas presiones. Se analiza la influencia de la relación

combustible/aire (C/A) y la temperatura sobre la composición de estas emisiones, mostrándose que a bajas relaciones C/A y a altas temperaturas, se favorece la producción de NO y por el contrario se disminuye la producción de CO. 

INTRODUCCION

De todos los sectores en donde existen procesos de combustión, el sector transporte representa uno de los mayores contaminantes del medio ambiente. En este sector, los vehículos consumidores de gasolina (Octano) producen emisiones contaminantes del tipo hidrocarburos no quemados, CO, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y partículas. Se ha demostrado que el CO y el NO representan el mayor porcentaje de esos compuestos formados y por lo tanto los mayores polucionantes del medio; causantes de problemas ambientales (lluvia ácida) y de salud humana (irritación de los ojos y garganta, decrecimiento de la visibilidad).

Muchos esfuerzos investigativos se han realizado para entender los mecanismos de formación del CO y NO a través de la cámara de combustión y del exosto (Patterson 1972, Lavoie 1970, Eyzat 1968, Fenimore 1970). Sin embargo, en la actualidad aún se considera que el problema no está del todo resuelto. Se ha demostrado que la producción de estas emisiones en las máquinas de combustión interna dependen de un conjunto de variables de diseño y de operación, entre las cuales: razón C/A, nivel de carga, velocidad, tiempo de ignición, razón de compresión, relación superficie/volumen de la cámara, etc. Por lo tanto, conocer el comportamiento de estas variables implica que se pueda entrar a

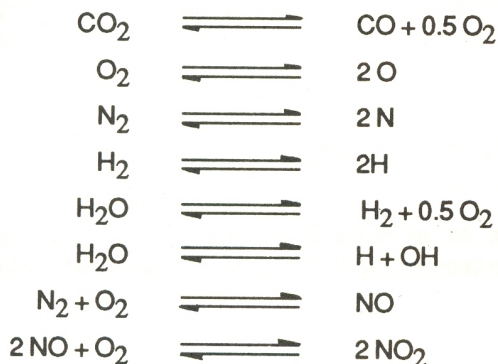
controlar y minimizar la producción de estas emisiones.

En este trabajo se muestra la influencia de la relación combustible/aire y temperatura de combustión, a bajas presiones, sobre la formación del NO y CO, utilizando un algoritmo estequiométrico que considera múltiples reacciones con múltiples componentes presentes en el proceso de Combustión de un Octano.

MODELO MATEMATICO

Es muy frecuente que en los procesos de combustión se presenten reacciones simultáneas en competencia en donde alguna de las especies reactivas tienen participación en una o más reacciones. Por ejemplo en la combustión de un combustible tipo $C_x H_y$ con aire en exceso se pueden presentar las siguientes reacciones:

Reacciones laterales:



Si existe azufre en el combustible pueden aparecer reacciones tales como:



Reacción principal:



Este sistema constituido por N componentes en el cual pueden ocurrir R reacciones independientes, se pueden escribir, en forma general, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{array}{l}
 A_{11}C_1 + A_{12}C_2 + \dots + A_{1N}C_N = 0 \\
 A_{21}C_1 + A_{22}C_2 + \dots + A_{2N}C_N = 0 \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 A_{R1}C_1 + A_{R2}C_2 + \dots + A_{RN}C_N = 0
 \end{array} \quad (1)$$

En donde C_j ($1 \leq j \leq N$) representa un componente del sistema y A_{ij} ($1 \leq i \leq R$) representa el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción i, considerándolo positivo o negativo si es producto o reactante respectivamente.

Cuando el sistema es gaseoso e ideal la condición de equilibrio se suele expresar en función de una constante ("Constante de Equilibrio"), la cual a su vez se escribe en términos de las presiones parciales de los componentes:

$$\begin{array}{l}
 K_{p1} = P_1^{A_{11}} P_2^{A_{12}} P_3^{A_{13}} \dots P_N^{A_{1N}} \\
 K_{p2} = P_1^{A_{21}} P_2^{A_{22}} P_3^{A_{23}} \dots P_N^{A_{2N}} \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 \cdot \quad \quad \cdot \quad \quad \cdot \\
 K_{pR} = P_1^{A_{R1}} P_2^{A_{R2}} P_3^{A_{R3}} \dots P_N^{A_{RN}}
 \end{array} \quad (2)$$

O en forma general:

$$K_{pi} = \prod_{j=1}^N P_j^{A_{ij}} \quad (3)$$

Donde K_{pi} designa la constante de equilibrio de la reacción i y P_j representa la presión parcial del componente j. Dicha presión se relaciona de manera sencilla con el número de moles del componente j (N_j) y con el número total de moles en equilibrio (N_t) por:

$$P_j = P \frac{N_j}{N_t} \quad (4)$$

Al reemplazar 4 en 3 se obtiene:

$$K_{pi} = \prod_{j=1}^N \left[P \frac{N_j}{N_t} \right]^{A_{ij}} \quad (5)$$

La ecuación 5 define el problema: conocidas, a determinadas condiciones de temperatura y presión, las moles de cada componente que inician las reacciones, se desea hallar el número de moles en equilibrio para cada uno. La constante de equilibrio es un valor conocido para cada reacción, que puede hallarse a partir de energías libres de formación de los componentes que intervienen en ella (Balzhiser, 1974).

Desde el punto de vista numérico existen diferentes planteamientos para solucionar este problema. Smith, (1980) los ha dividido en Estequiométricos y No-Estequiométricos. Mientras que los primeros se basan en la definición del avance de cada reacción, los segundos incluyen ecuaciones de balances atómicos en el sistema y utilizan el método de multiplicadores de Lagrange (Balzhiser, 1974). Aunque los primeros son más antiguos, existe evidencia de que presentan mejores características para la solución de problemas de mayor complejidad, como sistemas no ideales y sistemas con varias fases.

El avance de la reacción i , X_i , se define como el cambio de moles de cualquier componente j debido a la reacción, dividido por el coeficiente estequiométrico del componente en la reacción. De acuerdo con esto, el número de moles de j en equilibrio se obtiene adicionado al número de moles iniciales (N_{j0}), la contribución del cambio por cuenta de todas las reacciones.

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^R A_{ij} X_i \quad (6)$$

Para completar el modelo matemático es necesario restringir el número de moles en equilibrio mediante:

$$N_j \geq 0 \quad (7)$$

SOLUCION DEL MODELO

Las expresiones 5, 6 y 7 constituyen un sistema de R ecuaciones no lineales con igual número de incógnitas, problema para el cual existe una amplia gama de métodos de solución, cuya aplicación a este caso se estudió en la literatura recopilada por Smith (1980). En lo que sigue se empleará el Método de Newton Raphson multidimensional junto con un parámetro de convergencia para controlar el proceso iterativo.

Tomando logaritmos en la ecuación 5 y reorganizando, se obtiene:

$$F_i = \sum_{j=1}^R A_{ij} \ln \left[P \frac{N_j}{N_t} \right] - \ln K_{pi} \quad (8)$$

El método intenta buscar los X_i que satisfacen la ecuación 7 y que hacen cero los F_i . Para esto se sigue el procedimiento general:

1. Se supone el valor de los avances de reacción, X_i .
2. Se encuentran las moles de cada componente, con la ecuación 6.
3. Se calculan los valores de las funciones con la ecuación 8.
4. Si las funciones son aproximadamente cero, el cálculo finaliza. De lo contrario se pasa al punto 1.

Para la primera iteración Smith (1980) sugiere tomar los avances de manera que las moles en equilibrio sean prácticamente idénticas a las iniciales. Esto se logra tomando valores de X_i cercanos a cero. De la segunda iteración en adelante los valores se suponen de acuerdo con:

$$X_i^{k+1} = X_i^k - \sigma X_i^k \quad 1 \leq i \leq R \quad (9)$$

Donde k es el número de iteración y X_i se calcula mediante la ecuación matricial (Carnahan et. al; 1969):

$$\sigma X^k = J^{-1} F \quad (10)$$

El Jacobiano J se construye encontrando la derivada de cada función con respecto al avance de cada reacción:

$$\frac{\partial F_i}{\partial X_k} = \sum_{j=1}^R A_{ij} \left[\frac{A_{kj}}{N_j} - \frac{\sum_k A_{kN}}{N_t} \right] \quad (11)$$

$$\begin{aligned} 1 \leq i \leq R \\ 1 \leq j \leq N \\ 1 \leq k \leq R \end{aligned}$$

El empleo de la ecuación 10 requiere también solucionar R ecuaciones lineales con un método apropiado, como el de Gauss Jordan (Carnahan, et. al; 1969).

Los cálculos se repiten hasta que se satisfaga un crite-

rio de convergencia basado en una función objetivo definida por:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^R |F_i|}{R} \leq 0.5 \times 10^{-4} \quad (12)$$

Para controlar el proceso iterativo se introduce un factor de amortiguamiento del tipo Wegstein (Perry, 1984) aplicado sobre la función objetivo, de manera que la ecuación 9 se transforme en:

$$X_i^{k+1} = X_i^k - t_i^k \sigma X_i^k \quad (13)$$

Donde t_i se encuentra con:

$$t_i^k = \frac{F_i^{k-2} - F_i^{k-1}}{F_i^{k-2} - F_i^k} \quad (14)$$

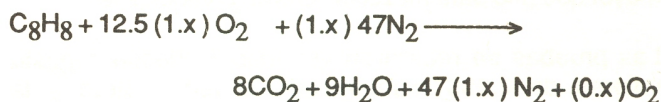
Este factor solo se aplica cuando $F^k > F^{k-1}$.

En este trabajo se utilizó el programa MULTIREAC, el cual es una versión escrita en TURBO-PASCAL V. 5.0 adaptado al programa original MREACTION escrito en BASIC (Bolaños, 1986).

APLICACION A UNA REACCION DE COMBUSTION DE OCTANO

Se analiza la producción de CO y NO en un proceso de combustión de Octano (Gasolina) variándose la relación

C/A y la temperatura. La reacción principal (irreversible):



El valor 1.x significa que el aire suministrado es 1.x veces la cantidad de aire teórico necesario. En esta reacción principal se supone combustión completa considerándose que la producción de CO y NO provienen de reacciones laterales.

Las reacciones laterales reversibles e independientes consideradas en el proceso de combustión son:



Se requieren conocer las moles iniciales de los componentes que participan en las 3 reacciones. Estas moles son función del exceso de aire que se introduce en la reacción principal tal como se muestra en la TABLA 1.

RESULTADOS

Efecto de la reacción C/A

Se analizó el efecto de la razón C/A sobre la composición en equilibrio del CO y NO producidos en el proceso. La razón C/A se puede correlacionar con un parámetro llamado razón equivalente (F_r) definido como la relación entre C/A real y C/A teórico, es decir:

$$F_r = \frac{(C/A) \text{ real}}{(C/A) \text{ teórico}}$$

TABLA 1. Moles iniciales de componentes con base en el exceso de aire

% Exceso aire	1.x	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
0	1.00	8	9	47.00	0.000
2	1.02	8	9	47.94	0.250
5	1.05	8	9	49.35	0.625
7	1.05	8	9	50.29	0.875
10	1.10	8	9	51.70	1.250

A partir de ésta fórmula se puede observar que Fr es mayor que uno para mezclas ricas en combustible.

Las pruebas se realizaron variando Fr desde 1 hasta valores de 0.909 manteniendo la temperatura y la presión constantes en 3000 °K y 100 Kpa respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la FIGURA1, en donde se puede analizar cómo a medida que decrece Fr (se incrementa el exceso de aire), la composición del CO en equilibrio decae. En cambio favorece la producción del NO en el proceso.

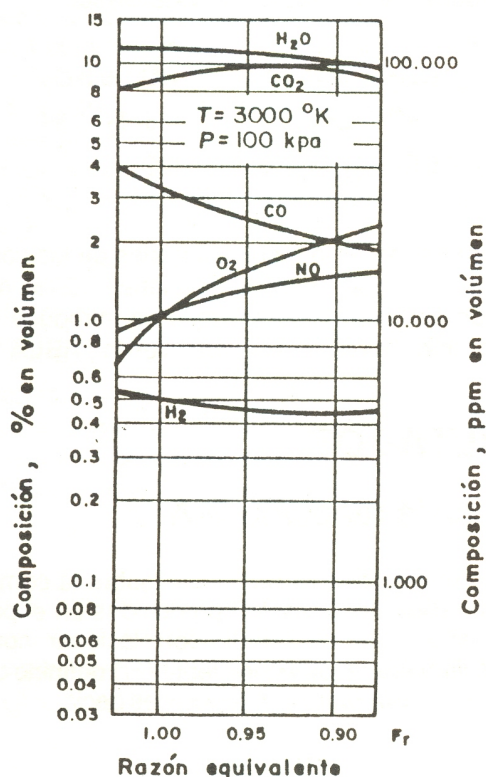


FIGURA 1. Composición de los productos de la combustión de Octano Vs. Razón Equivalente. Efecto de la temperatura de combustión

Las composiciones obtenidas se compararon con las presentadas por Hottel (1937) quien trabajó este proceso con 6 reacciones laterales y a la presión de 5700 Kpa. De la comparación se puede extraer:

1. Los valores de las composiciones del NO y CO no difieren más del 10%.
2. Las curvas de comportamiento de todos los componentes tienen una tendencia similar a las de Hottel (1937) para Fr menores o iguales a 1.

Se realizaron las pruebas variando la temperatura entre 100 y 3300 °K manteniendo constantes la razón equivalente y la presión en 100 Kpa. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas A, B y C de la FIGURA 2. En la gráfica A se muestran las concentraciones de algunas de las especies químicas presentes en las reacciones propuestas para un Fr igual a la unidad, es decir, considerando el proceso de combustión teórico. Cabe destacar la presencia de compuestos tales como el Hidrógeno y el Oxígeno, los cuales generalmente se suponen que para este tipo de mezclas no están presentes en los productos de la combustión.

En las gráficas A, B y C se observa la variación de las concentraciones de CO a diferentes niveles de temperatura y razones equivalentes. Nótese que al tomar cualquier Fr de cualquier gráfica, se muestra que al incrementarse la temperatura se incrementa la producción de CO; esto debido al desplazamiento del equilibrio a mayores temperaturas hacia la formación del CO según la reacción 15. Sin embargo, al fijar cualquier valor de temperatura puede también observarse, que al disminuir Fr (incrementarse el exceso de aire) la concentración de CO disminuye tal como fue descrito anteriormente. Para este caso el desplazamiento del equilibrio se efectúa hacia incrementar la formación del O_2 y disminuir la concentración de CO para mantener la constante de equilibrio en un valor fijo. A estas condiciones la concentración del CO_2 no se altera demasiado como se muestra en la FIGURA1.

En la FIGURA 2 se observa también la variación de la concentración del NO dentro del mismo rango de temperatura y Fr . En igual forma al comportamiento del CO, puede observarse en las tres gráficas que tomando un Fr cualquiera, la producción del NO se incrementa al aumentarse la temperatura; como consecuencia del desplazamiento del equilibrio hacia el lado derecho de la reacción 16. Pero a diferencia de lo que ocurre con el CO, cuando se fija cualquier temperatura y se varía Fr , la producción del NO se incrementa al disminuirse Fr . En estas circunstancias el desplazamiento del equilibrio tiende hacia el lado derecho de la reacción 17 para contrarrestar la mayor cantidad de O_2 presente y poder mantener la constante de equilibrio en un valor fijo.

CONCLUSIONES

1. El modelo que se adaptó para conocer las composiciones de los productos de la combustión del Octano a bajas presiones sigue igual tendencia a las composiciones obtenidas por Hottel (1937), quien las evaluó en una "máquina de combustión interna" a presiones altas y con seis reacciones químicas.

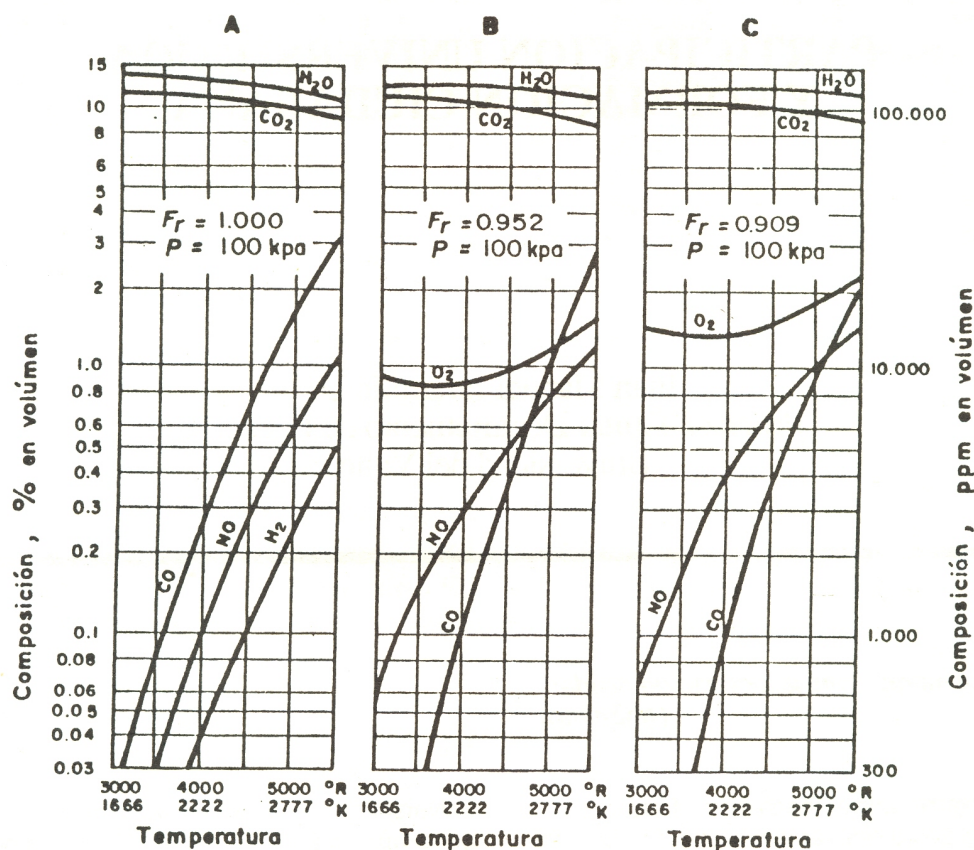


FIGURA 2. Composición de los productos de la combustión del Octano Vs. Temperatura

2. Aunque se tenga una combustión estequiométrica no hay que descartar que puedan existir compuestos como O_2 , H_2 , etc. en los productos de combustión.
3. Los resultados obtenidos demuestran que para controlar la producción de CO y NO se debe mantener tanto la temperatura de combustión como el porcentaje de exceso de aire en niveles relativamente bajos. 🍏

BIBLIOGRAFIA

1. BALZHISER et. al. "Termodinámica Química para Ingenieros". Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., USA, 1974.
2. BOLAÑOS, G. E., BARRAZA, J. M. "Cálculos de equilibrio químico para sistemas multireactivos utilizando un algoritmo estequiométrico". Revista ION, UIS, 1986.
3. CARNAHAN et. al. "Applied numerical methods". John Wiley & Sons; N. J., 1969.
4. FENIMORE, C. P. "Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames". 13th Symposium International on Combustion, Salt Lake City, August 1970.
5. HOTTEL, H. C., EBERHARDT, J. E. "A mollier diagram for the internal combustion engine". 2nd Symposium on Combustion, 1937.
6. LAVOIE, G. A., et. al. "Experimental and Theoretical study of Nitric Oxide formation in Internal Combustion Engine". Combustion Science Technology. 1, 313, 1970.
7. PERRY J. "Manual del Ingeniero Químico". McGraw-Hill, México, 1982.
8. PATTERSON, D. J., HENEIN, N.A. "Emissions from combustion engines and their control". Ann arbor science Publishers inc. 1972.
9. SMITH. "The computation of Chemical Equilibrium in Complex Systems". Ind. & Eng. Chem. Fund. 19, 1-10, 1980.