



Universidade Vigo



Universidad
Carlos III de Madrid



POLITÉCNICA

MÁSTER EN MATEMÁTICA INDUSTRIAL

Curso 2017 – 2019

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Extensión de un código termoquímico con aplicaciones docentes y de investigación

ALBERTO CUADRA LARA

Fecha presentación: Febrero 2019
Tutor académico: Dr. Marcos Vera Coello

28 de enero de 2019

«I always pass on good advice. It is the only thing to do with it. It is never of any use to oneself.»

Oscar Wilde

Resumen

Para una gran variedad de dispositivos que involucran fenómenos de combustión, el cálculo de los estados en equilibrio químico es suficiente para definir parámetros que indiquen su rendimiento, como pueden ser la temperatura o la composición química de la mayoría de las especies químicas a la salida de una cámara de combustión en régimen estacionario. El valor de las propiedades obtenido tiene suficiente rigor como para ser aplicado a nivel ingenieril. En este trabajo fin de máster se resuelven nueve problemas canónicos en el campo de la combustión y de la mecánica de fluidos. Concretamente, seis problemas relacionados con el equilibrio químico con determinadas restricciones, y tres problemas relacionados con ondas de choque planas o unidimensionales (incidentes, reflejada y detonaciones Chapman-Jouguet) que también se basan en el equilibrio químico. El equilibrio químico se resuelve mediante el cálculo de las constantes de equilibrio. Todo lo expuesto se ha confinado en una interfaz gráfica de usuario denominada *Combustion-Toolbox* desarrollada en el programa comercial MATLAB® 2018b bajo AppDesigner. Se detalla tanto la teoría como el esquema de resolución numérico de todos los problemas resueltos. Los modelos están validados principalmente con los programas CEA-NASA y CANTERA junto al paquete SD-Toolbox. Como validación adicional, se ha utilizado el programa GASEQ. Todos los resultados están en concordancia. La aplicación creada tiene pretensiones docentes y de investigación, y será distribuida como código libre. Se incluye en un anexo el manual, características y limitaciones del programa.

Palabras clave

Equilibrio químico; Ondas de choque planas; Detonación CJ; GUI; MATLAB; AppDesigner.

Abstract

For a wide variety of devices that involve combustion phenomena, the calculation of the states in the chemical equilibrium is enough to define the performance parameters, such as the temperature or the chemical composition of most of the chemical species at the outlet of a chamber of combustion in steady state. The value of the properties obtained has enough rigor to be applied at an engineering level. In this master's thesis, nine canonical problems are solved in the field of combustion and fluid mechanics. Specifically, six problems related to chemical equilibrium with certain restrictions, and three problems related to normal shock waves (incidents, reflected and Chapman-Jouguet detonations) that are also based on chemical equilibrium. The chemical equilibrium is solved by calculating the equilibrium constants. All this has been confined in a graphical user interface called *Combustion-Toolbox* developed in the commercial program MATLAB® 2018b under AppDesigner. The theory and the numerical resolution scheme of all the problems solved have been detailed. The models are validated mainly with the programs CEA-NASA and CANTERA plus the SD-Toolbox package. As an additional validation, the GASEQ program has been used. All the results are in agreement with the programs cited. The application created has teaching and research aspirations, and will be distributed as an open-source package. The manual, features and limitations of the program are included in an appendix.

Keywords

Chemical Equilibrium; Normal shock waves; CJ Detonation; GUI; MATLAB; App-Designer.

Índice general

Resumen	III
Abstract	v
Acrónimos	xiii
Nomenclatura	xv
1. Introducción	1
1.1. Contexto	1
1.1.1. Aplicaciones actuales y futuras en el marco UC3M	3
1.2. Objetivos del trabajo	3
1.3. Descripción de los contenidos del proyecto	4
2. Marco teórico	5
2.1. Breve revisión de los fundamentos termodinámicos	5
2.1.1. Propiedades termodinámicas	5
2.1.2. Ecuaciones empíricas para ajustar las funciones termodinámicas	8
2.2. Equilibrio químico en un sistema multi-componente	9
2.2.1. Derivación del modelo matemático	9
2.2.2. Combustión completa	13
2.2.3. Combustión incompleta	16
2.2.4. Resumen	23
2.3. Problemas a resolver	24
2.3.1. Equilibrio químico en determinadas transformaciones	24
2.3.2. Ondas de choque ideales	26
Onda incidente	26
Ondas de choque reflejada	28
Detonación ideal	29
3. Implementación numérica	33
3.1. Código principal	33
3.1.1. Variables de trabajo	33
3.1.2. Flujo de trabajo	34
3.2. Equilibrio químico	37
3.2.1. Nota	37
3.2.2. Combustión completa	37
3.2.3. Combustión incompleta	38
3.2.4. Resolución numérica TP y TV	45
3.2.5. Resolución numérica HP	45
3.2.6. Resolución numérica SP	47
3.2.7. Resolución numérica SV	48
3.3. Resolución numérica ondas de choque	49

3.3.1. Ondas de choque incidente	49
3.3.2. Ondas de choque reflejada	52
3.3.3. Resolución numérica detonación Chapman-Jouget	53
4. Capacidades y validación	57
4.1. GUI - Combustion-Toolbox	57
4.2. Validación	58
4.2.1. Estimación del error	60
4.2.2. TP: composición en equilibrio a una temperatura y presión determinada	61
4.2.3. HP: composición a temperatura adiabática y presión constante	61
4.2.4. TV: composición en equilibrio a una temperatura y volumen determinado	64
4.2.5. SHOCKI y SHOCKR: onda de choque incidente y reflejada	65
4.2.6. DET: detonación Chapman-Jouget	66
4.3. Tiempo de cómputo	66
5. Conclusiones	75
5.1. Conclusiones	75
5.2. Líneas futuras de trabajo	75
A. Manual de usuario Combustion-Toolbox	77
A.1. ¿Qué es Combustion-Toolbox?	77
A.2. Requisitos	77
A.3. Características	77
A.4. Descripción del entorno	79
A.5. Tutorial	81
A.5.1. Código plano	81
A.5.2. GUI	83
A.6. Limitaciones	84
A.7. Licencia y distribución	84
A.8. Informe de errores	84
A.9. Futuras versiones	84
B. Otros test realizados	87
Bibliografía	91

Índice de figuras

2.1. Esquema generalizado de especies mayoritarias y minoritarias en la reacción química de un hidrocarburo con oxígeno diatómico. Combustión completa \equiv especies mayoritarias; combustión incompleta \equiv especies mayoritarias y minoritarias.	17
2.2. Esquema ilustrativo del cambio de coordenadas del marco de laboratorio (a) a un marco de onda que se desplaza a la velocidad de propagación de ésta (b).	27
2.3. Esquema de una onda de choque incidente o detonación plana antes (a) y después (b) de la reflexión con la pared. Se muestran los estados 1, 2 y 3. Se consideran dos sistemas de referencia (x): sistema ligado a la velocidad de propagación de la onda U_I (a); sistema ligado a la velocidad de propagación de la onda U_R considerando que la velocidad U_{R0} en el momento de la reflexión es cero (b).	29
2.4. Esquema ilustrativo de las posibles soluciones de las ecuaciones de Rayleigh y Rankine-Hugoniot.	30
2.5. Perfil adimensional de temperatura (T^*), presión (p^*), densidad (ρ^*) y velocidad (U^*), para una estructura ZND en función de la distancia detrás de la onda de choque (detonación). Reacción: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7,52\text{N}_2 \rightleftharpoons$ Productos. Mecanismo de reacción <i>gri30</i> para altas temperaturas. Resuelto mediante CANTERA [18] y SD-Toolbox [35].	31
3.1. Diagrama de flujo del código principal. Función <i>DefineProblem.m</i>	35
3.2. Factor de relajación $\mu(T)$ empleado en el esquema iterativo del cálculo de combustión incompleta (CI). Curva logística de 5 parámetros (a, b, c, d, m).	38
4.1. Vista del panel principal de la GUI <i>Combustion-Toolbox</i> tras varios cálculos.	59
4.2. Vista del panel de configuración de la GUI <i>Combustion-Toolbox</i> (en desarrollo).	59
4.3. Variación de la composición de los productos (X_i) frente a la relación de equivalencia de los gases frescos (ϕ) para una detonación CJ con reacción $\text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons$ Productos, combustión incompleta y $\phi \in [0,5, 1,5]$. Cálculo realizado en la GUI considerando 39 especies en la mezcla.	60
4.4. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP1 (dosoado pobre).	62
4.5. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP2 (dosoado estequiométrico).	62
4.6. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP3 (dosoado rico).	63
4.7. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos TP1 ($\phi = 0,5$), TP2 ($\phi = 1$) y TP3 ($\phi = 2$).	63

4.8. Propiedades: densidad (a), temperatura (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos HP1 ($\phi = 0,5$), HP2 ($\phi = 1$) y HP3 ($\phi = 2$).	64
4.9. Propiedades: presión (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos TV1 ($\phi = 0,5$), TV2 ($\phi = 1$) y TV3 ($\phi = 2$).	65
4.10. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), velocidad onda incidente (e), temperatura (f) y presión (g), respectivamente. Caso SHOCKI.	67
4.11. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), velocidad onda reflejada (e), temperatura (f) y presión (g), respectivamente. Caso SHOCKR.	68
4.12. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso DET1 (dosado pobre).	69
4.13. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso DET2 (dosado estequiométrico).	70
4.14. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso DET3 (dosado rico).	70
4.15. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET1.	71
4.16. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET2.	72
4.17. Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET3.	73
A.1. Vista del panel principal de la GUI <i>Combustion-Toolbox</i>	80
A.2. Vista del panel de configuración de la GUI <i>Combustion-Toolbox</i> (en desarrollo).	81
A.3. Vista de la ventana principal de la GUI <i>Combustion-Toolbox</i> tras varios cálculos.	83
B.1. Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso EV2 (dosado estequiométrico).	88
B.2. Propiedades: presión (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos EV1 ($\phi = 0,5$), EV2 ($\phi = 1$) y EV3 ($\phi = 2$).	88
B.3. Propiedades: densidad (a), temperatura (b), entalpía (c) y energía interna (d), respectivamente. Caso SP.	89
B.4. Propiedades: presión (a), temperatura (b), entalpía (c) y energía interna (d), respectivamente. Caso SV.	89

Índice de tablas

2.1. Incógnitas y ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema.	14
2.2. Resumen de las ecuaciones que resuelven el sistema del equilibrio químico en función al tipo de combustión (completa o incompleta) y al valor del dosado (pobre, estequiométrico o rico).	24
4.1. Tiempos de ejecución de algunas rutinas relevantes del código. Se comparan con respecto al código original.	69
4.2. Tiempos de ejecución de los problemas de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget.	74

Acrónimos

CC	Combustión Completa
CEA	Chemical Equilibrium (with) Applications
CI	Combustión Incompleta
CJ	Chapman-Jouget
CT	Combustion-Toolbox
ECTS	European Credit Transfer (and) Accumulation System
EPS	Escuela Politécnica Superior
GUI	Graphic User Interface
HEM	High Energy Materials
NASA	National Aeronautics (and) Space Administration
NIST	National Institute (of) Standards (and) Technology
TFM	Trabajo Fin (de) Máster
TFG	Trabajo Fin (de) Grado
UC3M	Universidad Carlos III (de) Madrid
WGSR	Water Gas Shift Reaction
ZND	Zel'dovich (von) Neumann Döring

Nomenclatura

a	vector residuo
$a_i (i = 1, 7)$	coeficientes de temperatura de las ecuaciones (2.19) a (2.21)
b	vector incógnita
b_1, b_2	constantes de integración de las ecuaciones (2.20) y (2.21)
C_p	calor específico de la mezcla a presión constante en base molar
c_p	calor específico de la mezcla a presión constante por unidad de masa
C_v	calor específico de la mezcla a volumen constante en base molar
c_v	calor específico de la mezcla a volumen constante por unidad de masa
E	energía interna de la mezcla
e	energía interna de la mezcla por unidad de masa
e_i	número de moles de carbono en la especie
H	entalpía de la mezcla
h	entalpía de la mezcla por unidad de masa
\mathbf{J}	matriz Jacobiana
G	función de Gibbs
g	función específica de Gibbs en base molar
K_p	Constante de equilibrio químico (Gibbs), ecuación (2.39)
K'_p	Constante de equilibrio químico modificada (Helmholzt) ecuación (2.45)
L	número de especies minoritarias
M	número de especies en la mezcla
m	masa,
N_P	número de moles de los reactantes
N_R	número de moles de los productos
N^*	número de moléculas
N	número de moles
N_A	número de Avogadro
p	presión
Q	calor aportado al sistema,
R	constante universal de los gases,
S	entropía de la mezcla
s	entropía de la mezcla por unidad de masa
swt	fase condensada (valor unitario), no condensada (valor nulo),
T	temperatura,
U	velocidad de propagación de la onda en el marco de laboratorio
u	velocidad de propagación de la partícula fluida en el marco de laboratorio
V	volumen
v	volumen específico
W	peso molecular medio de la mezcla
w	velocidad de propagación de la onda en el marco de onda
X_i	fracción molar
x	número de moles de carbono en la especie
Y_i	fracción másica de la especie i
y	número de moles de hidrógeno en la especie

z número de moles de oxígeno en la especie

Símbolos griegos

Δ	variación completa de reactante a producto
α	número de moles de carbono en la especie ecuación (2.61)
β	número de moles de hidrógeno en la especie ecuación (2.61)
γ	número de moles de oxígeno en la especie ecuación (2.61)
δ	perturbación de la magnitud asociada
ε	constante de proporcionalidad
ζ	constante asociada a la constante de equilibrio K_p
μ	factor de relajación
ρ	densidad del gas
ϕ	Relación de equivalencia, dosado o de los gases frescos ecuación (2.7)
ω	número de moles de nitrógeno en la especie ecuación (2.61)

Superíndices

\circ	magnitud evaluada a en condiciones estándar
0	resultado con combustión completa
(k)	iteración k -ésima
I	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.71)
II	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.72)
III	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.77)
IV	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.53)
V	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.100)
VI	magnitud asociada a la reacción dada por la ecuación (2.105)

Subíndices

est	condición estequiométrica
F	combustible
O, O ₂	oxidante
I	inerte
P	producto
R	reactante

Para mi familia, gracias por vuestro apoyo incondicional

Capítulo 1

Introducción

Para una gran variedad de dispositivos que involucran fenómenos de combustión, el cálculo de los estados en equilibrio químico inicial y final es suficiente para definir parámetros que caractericen su rendimiento, como pueden ser la temperatura o la composición de la mayoría de las especies químicas a la salida de una cámara de combustión en régimen estacionario. El valor de las propiedades así obtenido tiene suficiente rigor como para ser aplicado a nivel ingenieril. El Trabajo Fin de Máster consiste en extender las funcionalidades de un código termoquímico preexistente cubriendo un conjunto de problemas canónicos en el campo de la combustión y de la mecánica de fluidos, con el objetivo de poder utilizarlo a nivel docente y en la investigación. Concretamente, seis problemas relacionados con el equilibrio químico con determinadas restricciones, y tres problemas relacionados con ondas de choque planas o unidimensionales (incidente, reflejada y detonación Chapman-Jouguet) que también se basan en el equilibrio químico, el cual se resuelve mediante el método de las constantes de equilibrio. La herramienta de cálculo ha sido encapsulada en un entorno gráfico de usuario (*Graphic User Interface, GUI*) permitiendo así tener la versatilidad del manejo del código plano y subrutinas (usuario nivel avanzado - investigador, permite modificaciones) y la claridad y facilidad de uso que incorpora la GUI (usuario novel - estudiante, no permite modificaciones). La GUI ha sido diseñada en MATLAB® 2018b con AppDesigner, se le ha denominado *Combustion-Toolbox* y una vez depurada va a ser distribuida como código libre¹. La interfaz está inspirada en la aplicación web (*open-source*) *Chemical Equilibrium with Applications*, CEA de la NASA [20] y del programa GASEQ [33].

En este primer capítulo, se introduce el contexto que concierne al proyecto, así como, una breve descripción de las aplicaciones de la GUI actuales y futuras en el marco de la UC3M.

1.1. Contexto

Este trabajo se centra en las reacciones de combustión en general (mezcla de gases que reaccionan químicamente y se difunden entre sí [14]) y en la descomposición exotérmica de materiales energéticos (p.ej, explosivos o propulsantes). Estos últimos contienen al menos parte del oxígeno necesario para la oxidación en la propia molécula, a diferencia de lo que ocurre en las reacciones de combustión, que involucra por un lado al combustible y por otro al oxidante, ya sea mediante una mezcla previa (llamas premezcladas), mezcla parcial (llamas parcialmente premezcladas) o de forma separada antes de darse lugar la reacción (llamas de difusión). Las ecuaciones que gobiernan los procesos de combustión son las ecuaciones de Navier-Stokes

¹Combustion-Toolbox va a estar sujeto a una licencia de código libre, véase el anexo A.7.

complementadas con la cinética y la termodinámica de las reacciones químicas, y los fenómenos de transporte entre las diferentes especies. El conjunto de estas ecuaciones da lugar a un sistema en derivadas parciales no lineal altamente rígido (debido al extenso rango en las escalas temporales que definen el problema), que aumenta su complejidad teórica y computacional (resolución numérica) a medida que se incrementa el número de dimensiones consideradas. En los años 40, debido a que no se disponía de recursos suficientes para abarcar esta modelización, se simplificó el problema haciendo uso de la termoquímica, dando lugar a los primeros códigos termoquímicos. Actualmente, existen una gran variedad de paquetes de cálculo termoquímico, entre los que se pueden destacar CHEETAH 8.0 (uso restringido), CEA de la NASA (código libre) y CANTERA (código libre), entre otros.

La termoquímica es la rama de la química relacionada con el estudio y medición del calor desprendido (reacción exotérmica) o absorbido (reacción endotérmica) durante las reacciones químicas. Se realiza un estudio global del proceso sin detallar lo que sucede en el frente reactivo, es decir, se estiman las propiedades y composición de los productos (estado final) sin tener en cuenta los detalles del proceso. Esto se consigue a partir de los balances globales de materia y energía entre los estados inicial y final, junto a las hipótesis de equilibrio químico (detallado en apartado 2.2). El conjunto de estas ecuaciones genera un sistema también no lineal, pero mucho menos complejo al tratarse de ecuaciones algebraicas. A pesar de ello, los cálculos requieren de la resolución de un gran número de ecuaciones. Existen varias alternativas para aproximar numéricamente los problemas de equilibrio químico. En este trabajo, se calcula siguiendo la metodología de resolución habitual docente, donde el número de especies químicas consideradas es pequeño (de 2 a 4), aunque permite el uso de tantas especies como se considere conveniente. Esta consiste en determinar las constantes de equilibrio, llegando a un sistema de ecuaciones del que se evade la no linealidad cuadrática (casos mezclas ricas , véanse apartados 2.2.2 y 2.2.3) reteniendo el valor con sentido físico (número de moles mayor o igual a cero). El sistema para obtener la composición entonces es lineal y se resuelve mediante un método de relajación iterativo. Salvo las transformaciones a temperatura y presión constante (TP) y temperatura y volumen constantes (TV), en las que se tiene un sistema lineal, en el resto la conservación de la energía proporciona una ecuación no lineal, siendo necesaria su evaluación con un esquema adicional adaptado para ecuaciones no lineales. Se utiliza el método de Newton-Raphson. El orden del sistema se incrementa a medida que aumenta el número de especies químicas consideradas. Consecuentemente, su resolución se ve mermada debido al gran numero de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia. Se procedió de este modo con idea de aumentar la afinidad teórica con el alumno. A pesar de ello, se ha optimizado severamente el código y su resolución es prácticamente inmediata, a excepción del caso de detonaciones de Chapman-Jouget debido a que es necesaria una segunda evaluación (detallado en el apartado 3.3.3), aunque los tiempos de ejecución también son contenidos (apartado 4.3).

Otro forma de resolver el problema del equilibrio químico es mediante la minimización de la energía libre de Gibbs o el potencial químico del sistema, véase p. ej. [32][19][42][45]. Este esquema de resolución es el idóneo debido a su robustez en la convergencia, convirtiéndose en el estándar en la mayoría de códigos termoquímicos (CEA, CANTERA, COSILAB, CHEMKIN, ...), aunque se anticipa que el orden de magnitud de los errores cometidos y en el tiempo de ejecución son del mismo orden de magnitud.

El código desde el que se partió en este trabajo resolvía el problema del equilibrio químico para seis transformaciones diferentes (TP, HP, SP, TV, EV y SV)², donde en cada una de estas se fijan diferentes combinaciones de dos variables para alcanzar el equilibrio. El código no estaba optimizado, ni dotado de una interfaz gráfica de usuario y tampoco resolvía ondas de choque planas. Debido a necesidades docentes y de investigación del **Grupo de Mecánica de Fluidos de la UC3M** estas mejoras se convirtieron en los objetivos del proyecto, detallados en el apartado 1.2. Es importante indicar que la mayoría de códigos termoquímicos son de uso restringido o comercial, siendo éste un motivo adicional para el desarrollo de un código termoquímico propio.

De cara a preparar el código para el estudio de materiales energéticos (*High Energy Materials*, HEMs) es necesario predecir la velocidad ideal de detonación y las propiedades del estado de Chapman-Jouget (CJ) usando las condiciones de equilibrio termodinámico, ya que éstas son el punto de partida para cualquier investigación de la composición de un nuevo explosivo [29]. Además, el estado CJ es el estado más probable de detonación. Dadas las condiciones extremas en mezclas explosivas (presiones y temperaturas muy elevadas, $p \sim \mathcal{O}(10^5)$ bar y $T \sim 4000$ K, respectivamente) es necesario incorporar ecuaciones de estado apropiadas, por ejemplo: BKW³ (Becker-Kistiakowski-Wilson), JWL (Jones-Wilkins-Lee) o Virial. Esto será incorporado en una futura revisión del código.

1.1.1. Aplicaciones actuales y futuras en el marco UC3M

Actualmente, el código *Combustion-Toolbox* se utiliza a nivel docente en la asignatura *Aerothermochemical Systems*⁴ (6 ECTS) impartida en el Grado en Ingeniería de la Energía en la Escuela Politécnica Superior (EPS), en Leganés. Una vez presentado el trabajo, éste tendrá nuevas aplicaciones docentes y de investigación. Con respecto a las primeras, *Combustión-Toolbox* se utilizará en la asignatura *Dinámica de explosiones* (3 ECTS) impartida en el Grado en Ingeniería de la Seguridad en el Centro Universitario de la Guardia Civil (CUGC), en Aranjuez. También será utilizado como posible punto de partida en Trabajos Fin de Grado en ambas instituciones. Como última aplicación a nivel docente, cabe mencionar su inminente incorporación en la plataforma SIMEX [37].

En el caso de aplicaciones de investigación, destacan su uso en el **departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos**, y su posible extensión para el análisis termoquímico de materiales energéticos en el proyecto trasnacional *European Detonation Code* de la Agencia Europea de Defensa (en fase de preparación) a través de un doctorado.

1.2. Objetivos del trabajo

Los propósitos a conseguir con este Trabajo de Fin de Máster (TFM) son:

1. Añadir nuevas funcionalidades al código de partida:

²T: temperatura, P: presión, H: entalpía, S: entropía, V: volumen y E: energía interna.

³La ecuación de estado BKW puede considerarse una particularización de la ecuación Virial [12][28].

⁴El manual de usuario de *Combustion-Toolbox* en inglés está en curso y su disponibilidad es inminente. Puede solicitarse enviando una petición a mi correo.

- a) Cálculo de ondas de choque incidentes y reflejada (ideales-planas).
- b) Cálculo de detonaciones de Chapman-Jouguet.
- 2. Dotar de una interfaz gráfica de usuario al código.
- 3. Preparar el código para su extensión al estudio de materiales energéticos (*High Energy Materials, HEMs*).

1.3. Descripción de los contenidos del proyecto

- Capítulo 1: *Introducción*. En este primer capítulo se introduce el contexto, objetivos y contenidos del proyecto.
- Capítulo 2: *Marco teórico*. Se detalla el modelo matemático empleado para resolver el problema del equilibrio químico en un sistema multi-componente. Seguidamente, se describen teóricamente los problemas a resolver, ahondando principalmente en la resolución del equilibrio químico, ya que supone el eje central del proyecto.
- Capítulo 3: *Implementación numérica*. Se especifica el funcionamiento del código principal y el esquema de resolución numérico de cada problema.
- Capítulo 4: *Capacidades y validación*. Se presenta la GUI *Combustion-Toolbox*. Seguidamente, se detallan las evaluaciones realizadas para validar los resultados indicando la bondad de estos, los cuales han sido contrastados con los programas CEA de la NASA [20] y CANTERA [18] junto al paquete *Shock and Detonation Toolbox*⁵ (SD-Toolbox) [35]. Como validación adicional, se ha utilizado el programa GASEQ [33]).
- Capítulo 5: *Conclusiones y líneas futuras de desarrollo*. Se exponen un breve análisis del trabajo realizado. Así mismo, se indican posibles líneas de desarrollo del proyecto.
- Anexo A: *Manual Combustion Toolbox*. Breve descripción, requisitos, características, descripción del entorno, limitaciones, licencia y distribución e informe de errores.
- Anexo B: *Otros test realizados*. Sumario del resto de evaluaciones realizadas para validar los resultados.

⁵El programa SD-Toolbox obtiene el cálculo del equilibrio químico a partir de rutinas de CANTERA.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se exponen los fundamentos teóricos del equilibrio químico en un sistema multi-componente, así como, una descripción del modelo matemático de los problemas que se resuelven en este trabajo. Se comienza con una breve revisión sobre los fundamentos termodinámicos (apartado 2.1) que son necesarios para obtener el modelo matemático del equilibrio químico (apartado 2.2), tanto para combustión completa (no hay disociación), como para combustión incompleta (hay disociación). Seguidamente, se particularizan los modelos en función al problema a resolver, teniendo un primer bloque enfocado en problemas de equilibrio químico con determinadas restricciones (apartado 2.3.1), y un segundo bloque centrado en las ondas de choque y detonaciones ideales (apartado 2.3.2), siendo necesario acudir al equilibrio químico para su resolución.

La teoría desarrollada en este capítulo es válida para cualquier mezcla de combustible y comburente; sin embargo, se va a describir en función de los hidrocarburos más comunes usados como combustible en la combustión de motores o calderas. En principio el modelo no es válido para estimar los niveles de emisión, pero añadiendo una serie de ecuaciones puede resultar útil para una primera aproximación [43]. El motivo se debe a que la combustión es un problema acoplado entre muchas disciplinas constitutivas como: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transferencia de calor y masa, turbulencia, etc., y la producción de emisiones está controlada por las relaciones de mezcla (mecánica de fluidos + turbulencia) y la tasa de reacción (termodinámica + cinética química + transferencia de calor y masa), convirtiéndolo en un problema en estado no estacionario (función del tiempo).

2.1. Breve revisión de los fundamentos termodinámicos

Esta sección servirá como repositorio de algunas fórmulas necesarias y también para introducir la notación empleada. La teoría expuesta en esta sección proviene de las referencias [39][43][5][21]. Los vectores y matrices se denotan como \mathbf{A} y el símbolo Δ indica el cambio que tiene lugar cuando se pasa completamente de reactante a producto, salvo indicación expresa.

2.1.1. Propiedades termodinámicas

Ecuación de estado

El estado de un fluido de composición homogénea en equilibrio termodinámico está definido si se conocen dos variables termodinámicas cualesquiera, p.ej, la presión (p) y la densidad (ρ), de forma que cualquier otra magnitud termodinámica es función de esas dos variables: $T = T(p, \rho)$, $e = e(p, \rho)$, etc. Estas relaciones son las

ecuaciones de estado del fluido y se cumplen localmente siempre que se satisfaga la hipótesis de equilibrio termodinámico local $\lambda \ll L$, siendo λ el orden de magnitud del camino libre medio entre colisiones y L la longitud característica de variación macroscópica [13]. En el caso de la temperatura $L \sim |\nabla \ln T|^{-1}$. En la mayoría de procesos de combustión de interés técnico la ley de los gases ideales es válida. Incluso para altas presiones se obtienen resultados con la suficiente precisión dadas las altas temperaturas asociadas. Considerando un gas perfecto, se tiene

$$p = \rho R_g T, \quad (2.1)$$

$$R_g = \frac{R}{W}, \quad (2.2)$$

donde R_g es la constante específica del gas, siendo $R = 8.314\,459\,8(48) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ la constante universal de los gases y W el peso molecular medio de la mezcla.

Mezcla de gases ideales

Se exponen una serie de relaciones necesarias para definir una mezcla multi-componente de M especies:

- Fracción molar

$$X_i = \frac{N_i}{N_T}, \quad (2.3)$$

con

$$N_T = \sum_{i=1}^M N_i, \quad (2.4)$$

siendo N_i el número de moles de la especie i y N_T el número de moles totales.

- Fracción másica

$$Y_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{X_i W_i}{W_T}, \quad (2.5)$$

con

$$W = \sum_{i=1}^M X_i W_i, \quad (2.6)$$

siendo m_i y W_i la masa y la masa molecular de la especie i .

- Relación de equivalencia o dosado

$$\phi = \frac{\frac{N_F}{N_O}}{\left(\frac{N_F}{N_O}\right)_{\text{est}}} = \frac{\frac{m_F}{m_O}}{\left(\frac{m_F}{m_O}\right)_{\text{est}}}, \quad (2.7)$$

donde los subíndices O y F denotan oxidante y combustible, respectivamente; y el “est” denota la relación estequiométrica (teórica) de la reacción. Para $\phi > 1$ la mezcla es rica en combustible y para $\phi < 1$ se dice que la mezcla es pobre. El valor estequiométrico se alcanza para $\phi = 1$.

Las propiedades termodinámicas de una mezcla pueden ser calculadas a partir de las propiedades individuales de cada especie de la mezcla (ley de Gibbs-Dalton) [15].

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$p = \sum_{i=1}^M p_i. \quad (2.8)$$

Ley de Amagat de volúmenes parciales

$$V = \sum_{i=1}^M V_i. \quad (2.9)$$

Ambas leyes se cumplen con exactitud en mezclas de gases ideales, pero sólo son una aproximación en mezcla de gases reales, debido a que a elevadas densidades las fuerzas intermoleculares son relevantes [5]. Éstas pueden relacionarse mediante la ecuación de gas ideal (2.1), junto a la ecuación (2.3), obteniendo

$$\frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} = \frac{N_i}{N_T} = X_i. \quad (2.10)$$

Entalpía

La entalpía específica de la mezcla por unidad de masa viene dada por

$$h \equiv \sum_{i=1}^M h_i Y_i \equiv e + \frac{p}{\rho}, \quad (2.11)$$

donde h_i es la entalpía específica de la especie i .

$$h_i = h_i^0 + \int_{T^0}^T c_{p_i}(T) dT, \quad (2.12)$$

donde T^0 es la temperatura de referencia; h_i^0 y c_{p_i} son la entalpía de formación y el calor específico a presión constante de la especie i , respectivamente. Como es usual, la temperatura de referencia es $T^0 = 298$ K. Para el cálculo de c_{p_i} se utiliza una ecuación polinómica de 7 coeficientes (véase apartado 2.1.2), consecuentemente, h_i es una ecuación polinómica de 8 coeficientes, donde el término adicional es una constante de integración.

Retomando la ecuación (2.11) se tiene

$$h \equiv \underbrace{\sum_{i=1}^M h_i^0 Y_i}_{h_q} + \underbrace{\sum_{i=1}^M Y_i \int_{T^0}^T c_{p_i}(T) dT}_{h_T}, \quad (2.13)$$

donde se tiene un primer término h_q denominado entalpía de formación, que representa la entalpía asociada a la entalpía de referencia; y un segundo término h_T denominado entalpía térmica (o sensible), que representa la entalpía asociada a la variación de temperatura.

Calores específicos

Los calores específicos a presión y volumen constante, se definen, respectivamente, como

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad (2.14)$$

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v. \quad (2.15)$$

Generalmente, la relación entre ellos se designa por γ :

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_v}, \quad (2.16)$$

denominada factor de expansión isentrópica, coeficiente de dilatación adibática o simplemente relación de calores específicos [41].

Cálculo de la entropía en fases condensadas

Generalizando la expresión para una mezcla de M componentes

$$\Delta_{mix}S = -k_B \sum_{i=1}^M N_i^* \ln(N_i^*/N_T^*) = -N_T^* k_B \sum_{i=1}^M x_i \ln(x_i) = -N_T R \sum_{i=1}^M x_i \ln(x_i), \quad (2.17)$$

donde $k_B = R/N_A$ es la constante de Boltzmann, siendo N_A el número de Avogadro; $N^* = NN_A$ indica número de moléculas; y N_i y x_i representan el número de moles y fracción molar de la especie i -ésima, respectivamente.

$$S = S^\circ + \Delta_{mix}S = \sum_{i=1}^M S_i^\circ - N_T R \sum_{i=1}^M x_i \ln(x_i), \quad (2.18)$$

donde S° representa la entropía de formación del sistema y se obtiene de integrar $C_p^\circ(T)/T$ con respecto a T , al igual que en el caso de la entalpía, se obtiene una ecuación polinómica de 8 coeficientes. Es relevante indicar que la entropía de mezcla $\Delta_{mix}S$ nunca es cero dado que mezclarse es un proceso irreversible, consecuentemente, implica un incremento en la entropía¹ del sistema.

2.1.2. Ecuaciones empíricas para ajustar las funciones termodinámicas

Se considera que las propiedades termodinámicas de estado estándar son térmicamente perfectas, es decir, que son únicamente función de la temperatura. Además, en gases perfectos el calor específico es independiente de la presión por lo que el estado estándar coincide con el valor calculado [23]. Utilizando los polinomios de la

¹El concepto físico de entropía está relacionado con el desorden del sistema o pérdida de información [17].

NASA de 9 coeficientes en base molar [31]:

$$\frac{C_p^\circ(T)}{R} = \frac{a_1}{T^2} + \frac{a_2}{T} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4, \quad (2.19)$$

$$\frac{H^\circ(T)}{RT} = -\frac{a_1}{T^2} + a_3 + \frac{a_4 T}{2} + \frac{a_5 T^2}{3} + \frac{a_6 T^3}{4} + \frac{a_7 T^4}{5} + \frac{b_1}{T}, \quad (2.20)$$

$$\frac{S^\circ(T)}{R} = -\frac{a_1}{2T^2} - \frac{a_2}{T} + a_3 \ln(T) + a_4 T + \frac{a_5 T^2}{2} + \frac{a_6 T^3}{3} + \frac{a_7 T^4}{4} + b_2, \quad (2.21)$$

donde $a_1, a_2, \dots, a_7, b_1$ y b_2 son constantes (b_i , de integración) especificadas en la base de datos termodinámica de la NASA de Gordon y McBride (2002) y T es la temperatura de la especie en Kelvin. La entalpía y entropía se obtienen de integrar $C_p^\circ(T)$ y $C_p^\circ(T)/T$ con respecto a T , ecuaciones (2.20) y (2.21), respectivamente, ambas en base molar al igual que el calor específico a presión constante. En las bases de datos, dependiendo de la especie química se indican unos rangos de validez de temperaturas, por ejemplo, en el caso del metano (CH_4) se tiene un rango global $T \in [200, 6000]$ compuesto por dos rangos $T_1 \in [200, 1000]$ y $T_2 \in [1000, 6000]$. Cada rango tiene asociados unos valores distintos de las constantes $a_1, a_2, \dots, a_7, b_1$ y b_2 .

2.2. Equilibrio químico en un sistema multi-componente

En una reacción química, el equilibrio químico es el estado en el que las concentraciones de reactivos y productos no tienen tendencia a cambiar con el tiempo (régimen estacionario) [25]. Este resultado se alcanza cuando la tasa de cambio de la reacción directa (\longrightarrow) e inversa (\longleftarrow) es la misma (\rightleftharpoons), manteniendo un estado estable. Con el objetivo de determinar la composición de la mezcla de productos (asumiendo equilibrio termodinámico²) es necesario formular el criterio de equilibrio químico para mezcla de gases ideales.

La combustión de hidrocarburos da lugar a una gran variedad de especies como producto (pueden consultarse las siguientes referencias [16][42][24][14]). A altas temperaturas los productos de la combustión no están compuestos únicamente por sus especies mayoritarias ($\text{CO}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$), sino que estas especies se disocian en una gran variedad de especies minoritarias, las cuales son importantes tanto desde el punto de vista energético como ambiental [30]. A nivel teórico, este tipo de combustión recibe el nombre de combustión incompleta (considera la disociación de especies). Como combustión ideal, está la combustión completa³, donde todos los reactantes reaccionan completamente para dar productos mayoritarios sin disociarse.

2.2.1. Derivación del modelo matemático

Condición y constantes de equilibrio químico

Considérese un sistema cerrado⁴ donde la presión (p) y la temperatura (T) son uniformes. Despreciando la energía cinética de los gases, las fuerzas volumétricas y

²Un sistema se dice que está en equilibrio termodinámico si, cuando está aislado de su entorno, no experimenta ningún cambio apreciable a nivel macroscópico.

³En una combustión completa no quedan hidrocarburos in quemados.

⁴Un sistema cerrado consta de una cantidad fija de masa y ninguna otra puede cruzar su frontera [5].

las fuerzas viscosas, el primer y segundo principio de la termodinámica establecen que

$$\left. \begin{array}{l} dE = \delta Q - pdV, \\ dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \end{array} \right\} dE + pdV - TdS \leq 0. \quad (2.22)$$

donde E y S son la energía interna y entropía, respectivamente. Por definición, la función de Gibbs⁵ es

$$G(T, p) = H - TS = E + pV - TS, \quad (2.23)$$

derivando con respecto a la temperatura y la presión, se tiene⁶

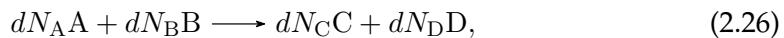
$$\begin{aligned} dG &= dE + pdV + Vdp - TdS - SdT, \\ dG - Vdp + SdT &= dE + pdV - TdS, \\ dG - Vdp + SdT &\leq 0, \end{aligned} \quad (2.24)$$

que a temperatura y presión constante establece

$$(dG)_{T,p} \leq 0. \quad (2.25)$$

Por lo tanto, una vez la reacción se detiene y alcanza el equilibrio químico la función de Gibbs alcanza su valor mínimo ($(dG)_{T,p} = 0$), es decir, que durante un proceso irreversible (p.ej, espontáneo) una reacción química a una temperatura y presión específicas se lleva a cabo en la dirección de una función de Gibbs decreciente, imposibilitando un aumento de la función de Gibbs ya que violaría el segundo principio. En caso, de que se tenga un estado termodinámico a otra temperatura y/o presión, el sistema tendrá otro estado de equilibrio, determinado siempre por la ecuación (2.25) [5].

Para obtener una relación para el equilibrio químico en términos de las i especies especificadas en la reacción, se considera, en primer lugar a modo de ejemplo introductorio, una mezcla de cuatro componentes A, B, C y D que están en equilibrio químico a una temperatura y presión específicas. En el caso de una reacción infinitesimal a temperatura y presión constantes, se tiene



siendo dN_A y dN_B las variaciones infinitesimales del número de moles de los reactivos A y B que se convierten en los productos C y D con número de moles dN_C y dN_D , respectivamente.

La ecuación (2.25) establece que una vez se alcance el equilibrio químico la variación de la función de Gibbs durante un proceso a temperatura y presión constante

⁵Una función definida en términos de otras propiedades de estado, es también una propiedad de estado [25]

⁶ $G = G(T, p)$, consecuentemente, su derivada viene dada por $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$, con $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$.

es cero, es decir,

$$(dG)_{T,p} = \sum_{i=1}^M (dG_i)_{T,p} = \sum_{i=1}^M (\bar{g}_i dN_i)_{T,p} = 0, \quad (2.27)$$

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0, \quad (2.28)$$

donde \bar{g}_i representa la función de Gibbs específica en base molar de la especie i , que en los gases ideales se corresponde con el potencial químico $\bar{\mu}_i$. Seguidamente, es necesario encontrar una relación que defina dN , para ello, se escribe la reacción estequiométrica correspondiente



donde ν son los coeficientes estequiométricos. Dado que los cambios en el número de moles de las especies son proporcionales a los coeficientes estequiométricos, se tiene

$$dN_i = \varepsilon \nu_i, \quad (2.30)$$

donde ε es la constante de proporcionalidad con signo negativo o positivo, para los R reactivos y P productos, respectivamente. Sustituyendo, se obtiene

$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0, \quad (2.31)$$

$$\underbrace{\sum_{j=1}^P \nu_j \bar{g}_j}_{\text{Productos}} - \underbrace{\sum_{k=1}^R \nu_k \bar{g}_k}_{\text{Reactivos}} = 0, \quad (2.32)$$

y se conoce como el criterio de equilibrio químico [5]. Es válido para cualquier reacción química sin importar las fases involucradas. Considerando gases ideales la función de Gibbs se define como

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \mu_i = \bar{g}_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right), \quad (2.33)$$

$$= \bar{g}_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{N_i p}{N_T p^\circ} \right), \quad (2.34)$$

donde el superíndice \circ denota en condiciones estándar de presión y p_i viene dado por la ecuación (2.10). En el caso de estudio se ha fijado en $p^\circ = 1$ bar. Sustituyendo la ecuación (2.34) en (2.32), en su forma general, se tiene

$$\sum_{j=1}^P \nu_j \left[\bar{g}_j^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{N_j p}{N_T p^\circ} \right) \right] - \sum_{k=1}^R \nu_k \left[\bar{g}_k^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{N_k p}{N_T p^\circ} \right) \right] = 0, \quad (2.35)$$

$$\underbrace{\sum_{j=1}^P \nu_j \bar{g}_j^\circ(T)}_{\Delta G^\circ(T)} - \underbrace{\sum_{k=1}^R \nu_k \bar{g}_k^\circ(T)}_{\Delta G^\circ(T)} = -RT \ln \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right) \left[\sum_{j=1}^P \nu_j \ln(N_j) - \sum_{k=1}^R \nu_k \ln(N_k) \right], \quad (2.36)$$

$$\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT} = -\ln \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right) \left[\sum_{j=1}^P \nu_j \ln(N_j) - \sum_{k=1}^R \nu_k \ln(N_k) \right], \quad (2.37)$$

siendo

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_{j=1}^P \nu_j \bar{g}_j^\circ(T) - \sum_{j=1}^R \nu_k \bar{g}_k^\circ(T) \quad (2.38)$$

el cambio de la función de Gibbs en estado estándar. Finalmente, tomando exponentiales a ambos lados de la igualdad (2.37) y tras cierta manipulación algebraica, se obtiene la constante de equilibrio K_p para el equilibrio de las mezclas de gases ideales, definida como

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right) = \frac{\prod_{j=1}^P N_j^{\nu_j}}{\prod_{k=1}^R N_k^{\nu_k}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T}\right)^{\Delta\nu}, \quad (2.39)$$

con

$$\Delta\nu = \sum_{j=1}^P \nu_j - \sum_{k=1}^R \nu_k. \quad (2.40)$$

Nótese, que la constante de equilibrio K_p puede determinarse una vez haya sido evaluada $\Delta G^\circ(T)$ a la temperatura especificada. Esto es relevante, ya que será uno de los cálculos necesarios para poder resolver el problema del equilibrio químico. En el caso de los problemas a volumen constante, es necesario obtener una constante de equilibrio modificada $K'_p(T)$. El procedimiento es similar y a continuación se exponen unas breves pinceladas hasta obtener la relación correspondiente. En el caso de mantener el volumen constante en vez de partir de la función de Gibbs dada por la ecuación (2.23), se tiene

$$A = E - TS \quad (2.41)$$

siendo A la función de Helmholtz. A volumen constante, la primera y segunda ley proporciona

$$dE + pdV - Tds \stackrel{0}{\leq} 0. \quad (2.42)$$

Derivando respecto a la temperatura y el volumen se obtiene

$$\begin{aligned} dA &= dE - Tds - SdT, \\ dA - SdT &= dE - Tds, \\ dA - SdT &\leq 0, \end{aligned} \quad (2.43)$$

que a temperatura y volumen constante establece

$$(dA)_{T,v} \leq 0, \quad (2.44)$$

es decir, a temperatura y volumen constante una vez la reacción se detiene y alcanza el equilibrio químico la función de Helmholtz alcanza su valor mínimo ($(dA)_{T,v} = 0$). En este caso, la constante de equilibrio modificada K'_p para la función de Helmholtz en forma generalizada es

$$K'_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta A^\circ}{RT}\right) = \frac{\prod_{j=1}^P N_j^{\nu_j}}{\prod_{k=1}^R N_k^{\nu_k}} \left(\frac{RT}{p^\circ v}\right)^{\Delta\nu}, \quad (2.45)$$

con presión de referencia $p^\circ = 1$ bar y $\Delta\nu$ dado por la ecuación (2.40).

Ecuaciones de conservación

Sea un conjunto de M especies químicas definido por E elementos, aplicando las ecuaciones de conservación de los átomos se tiene una ecuación por cada elemento, definida como

$$\sum_{i=1}^M \nu_{k,i} n_i = e_k; \quad k = 1, 2, \dots, E, \quad (2.46)$$

donde $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del elemento k -ésimo de la fórmula molecular de la especie i ; n_i es el número de moles de la especie i -ésima (en el sistema de referencia establecido); y e_k es el número de moles fijo del elemento k -ésimo en el sistema [32]. En forma matricial, se tiene

$$\mathbf{An} = \mathbf{e}, \quad (2.47)$$

donde \mathbf{A} es la matriz fórmula, \mathbf{n} es el vector de especies y \mathbf{e} es el vector de elementos. En *Combustion Toolbox* se trabaja con la transpuesta de la matriz fórmula. En forma generalizada sería

$$\underbrace{\begin{pmatrix} n_{1,1} & n_{2,1} & \cdots & n_{M,1} \\ n_{1,1} & n_{2,2} & \cdots & n_{M,2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ n_{1,E} & n_{2,E} & \cdots & n_{M,E} \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}^T} \underbrace{\begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ \vdots \\ N_M \end{pmatrix}}_{\mathbf{n}} = \underbrace{\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \vdots \\ E_M \end{pmatrix}}_{\mathbf{e}}. \quad (2.48)$$

A modo de ejemplo, un caso particular metano-aire (simple) sería

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 7,52 \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}^T} \underbrace{\begin{pmatrix} C \\ H \\ O \\ N \end{pmatrix}}_{\mathbf{n}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \text{CH}_4 \\ 2\text{O}_2 \\ 3,76\text{N}_2 \end{pmatrix}}_{\mathbf{e}}. \quad (2.49)$$

Resumen

Con lo expuesto, quedan descritas las relaciones fundamentales necesarias para poder resolver el sistema. En la tabla 2.1 se indica un breve resumen de las incógnitas y ecuaciones del sistema. Se observa que el número de ecuaciones y de incógnitas es el mismo, quedando el sistema cerrado a falta de concretar las especies químicas consideradas, las correspondientes constantes de equilibrio (según el tipo de combustión considerada, completa o incompleta, apartados 2.2.2 y 2.2.3, respectivamente) y la ecuación global de energía (dada por la transformación considerada, apartado 2.3.1). Estas ecuaciones se resuelven de forma iterativa y requieren la evaluación de las propiedades termodinámicas de las M especies a diversas presiones y temperaturas. Para ello, se utilizan extensas bases de datos de propiedades termoquímicas, en el caso de estudio, se utiliza la base de datos de la NASA [31].

2.2.2. Combustión completa

Una combustión completa hace referencia al proceso idealizado donde el combustible F y el oxígeno O_2 de la mezcla reaccionan de forma completa e irreversible

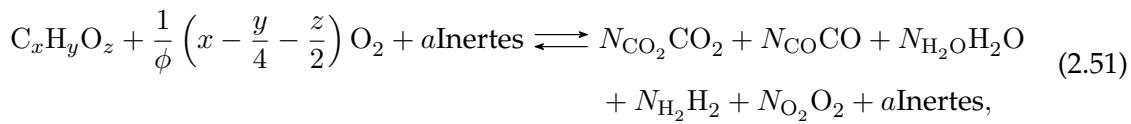
Incógnitas	Ecuaciones
M especies químicas	E conservación de átomos (lineales), $M - E$ condiciones de equilibrio químico (no lineales),
1 relación termodinámica	1 energía (no lineal)
Número de incógnitas = $M + 1$	Número de ecuaciones = $M + 1$

TABLA 2.1: Incógnitas y ecuaciones que rigen el comportamiento del sistema.

para dar CO_2 , H_2O más cierto exceso de los reactivos, considerando únicamente especies mayoritarias (ver figura 2.1). En caso de que exista exceso de combustible, éste aparece parcialmente oxidado en forma de CO y H_2 [8].

$$R = \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_x\text{H}_y \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \implies P = \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ + \text{O}_2, \\ + \text{CO} + \text{H}_2, \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \bullet \text{ mezcla estequiométrica,} \\ \bullet \text{ mezcla pobre: exceso de O}_2, \\ \bullet \text{ mezcla rica: exceso de F.} \end{array} \quad (2.50)$$

Generalizando los tres casos, se tiene la siguiente reacción global



donde se ha considerado la reacción en base a un mol de combustible $N_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} = 1$, teniendo un sistema de 3 ecuaciones y 5 incógnitas, obviando los gases inertes que al considerar combustión completa no se disocian y se conservan.

Mezcla pobre o estequiométrica $\phi \leq 1$

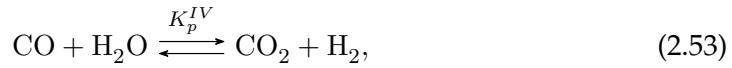
En el caso de dosado menor o igual al estequiométrico ($\phi \leq 1$) al no haber CO ni H_2 quedan 3 incógnitas (N_{O_2} , N_{CO_2} , $N_{\text{H}_2}\text{O}$) y 3 ecuaciones de conservación de átomos. Por tanto, el sistema lineal está cerrado y queda determinado el número de moles de los productos de todas las especies consideradas:

$$\boxed{\text{CC \& } \phi \leq 1} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_{\text{CO}_2} = x, \\ N_{\text{H}_2}\text{O} = \frac{y}{2}, \\ N_{\text{O}_2} = \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \right), \\ N_{\text{CO}} = 0, \\ N_{\text{H}_2} = 0. \end{array} \right. \quad (2.52)$$

Mezcla rica $\phi > 1$, genérica

Como se comentó al comienzo de esta sección, en el caso de una combustión completa con exceso de combustible $\phi > 1$, éste aparece parcialmente oxidado debido a la falta de oxidante en la reacción, consecuentemente se tiene una composición formada adicionalmente por monóxido de carbono CO e hidrógeno diatómico H_2 .

en detrimento del oxígeno O_2 que se consume completamente. Esto da lugar a un sistema de ecuaciones de 4 incógnitas y 3 ecuaciones, por lo que es necesario alguna condición adicional. Ésta viene dada por la condición de equilibrio químico, ecuación (2.39), siendo necesario el cálculo previo de la constante K_p asociada a la reacción bimolecular agua-gas, en inglés *water-gas shift reaction* (WGSR),



con

$$K_p^{IV}(T) = \frac{N_{\text{CO}_2} N_{\text{H}_2}}{N_{\text{CO}} N_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{\Delta\nu^0}, \quad (2.54)$$

$$= \frac{N_{\text{CO}_2} N_{\text{H}_2}}{N_{\text{CO}} N_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.55)$$

Si realizamos un balance de los átomos involucrados en la reacción, exceptuando los gases inertes ya que consideramos que no hay disociación de éstos, y obteniendo previamente el dosado para anexar todos los reactivos bajo una misma sustancia (a efectos de cálculo), se tiene

$$\begin{cases} \text{C} : x = N_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}}, \\ \text{H} : y = 2N_{\text{H}_2\text{O}} + 2N_{\text{H}_2}, \\ \text{O} : z = 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}}, \end{cases} \quad (2.56)$$

Sustituyendo el sistema de ecuaciones lineales (2.56) en (2.55) se tiene una ecuación no lineal (cuadrática). Resolviendo con WolframAlpha [22] y reteniendo el valor que hace positivo N_{CO_2} (la raíz negativa), el único con sentido físico, se tiene la siguiente expresión

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{1}{4(K_p^{IV} - 1)} \left[2K_p^{IV}z + 2x + y - 2z - \left((-2K_p^{IV}z - 2x - y + 2z)^2 - 4(2K_p^{IV} - 2)(2K_p^{IV}xz - 2K_p^{IV}x^2) \right)^{1/2} \right]. \quad (2.57)$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{CC, } C_x H_y O_z \& \phi > 1} \rightarrow \begin{cases} N_{\text{CO}_2} & \rightarrow \text{ecuación (2.57)}, \\ N_{\text{CO}} & = x - N_{\text{CO}_2}, \\ N_{\text{H}_2\text{O}} & = z - x - N_{\text{CO}_2}, \\ N_{\text{H}_2} & = \frac{y}{2} - z + x + N_{\text{CO}_2}, \\ N_{\text{O}_2} & = 0. \end{cases} \quad (2.58)$$

Mezcla rica $\phi > 1$, sin carbonos

Considerando la mezcla como un mismo componente (ϕ implícito), en el caso de no haber carbonos en la mezcla de reactantes, el sistema de ecuaciones resultante es

$$\boxed{\text{CC, H}_y\text{O}_z \& \phi > 1} \rightarrow \begin{cases} N_{\text{CO}_2} = 0, \\ N_{\text{CO}} = 0, \\ N_{\text{H}_2\text{O}} = z, \\ N_{\text{H}_2} = \frac{y}{2} - z, \\ N_{\text{O}_2} = 0. \end{cases} \quad (2.59)$$

Mezcla rica $\phi > 1$, sin hidrógenos

Considerando la mezcla como un mismo componente (ϕ implícito), en el caso de no haber hidrógenos en la mezcla de reactantes, el sistema de ecuaciones resultante es

$$\boxed{\text{CC, C}_x\text{O}_z \& \phi > 1} \rightarrow \begin{cases} N_{\text{CO}_2} = -x + z, \\ N_{\text{CO}} = 2x - z, \\ N_{\text{H}_2\text{O}} = 0, \\ N_{\text{H}_2} = 0, \\ N_{\text{O}_2} = 0. \end{cases} \quad (2.60)$$

2.2.3. Combustión incompleta

A altas temperaturas, típicamente por encima de 2000 K, las especies mayoritarias presentes en la mezcla comienzan a disociarse⁷, es decir, se tiene un cambio químico reversible de las moléculas, las cuales se dividen en dos o más moléculas, átomos, iones o radicales. Las reacciones que tienen lugar son reversibles, de modo que los radicales producidos pueden reaccionar dando de nuevo los productos mayoritarios. Una vez las tasas de reacción directa e inversa se igualen, el sistema alcanza el equilibrio químico. La disociación es un proceso endotérmico, por lo que tiende a disminuir el calor del sistema y consecuentemente la temperatura.

En combustión incompleta se consideran especies mayoritarias y minoritarias. La teoría expuesta a continuación parte del cálculo de una combustión completa como estimación inicial del esquema iterativo, donde se ha seleccionado como criterio de parada la norma infinito, la usual en los esquemas iterativos lineales [34]. Considerando la posible disociación de las M especies que componen el sistema, se define un conjunto de L especies minoritarias del modo

$$\text{Especie minoritaria } j \implies \text{C}_{\alpha_j}\text{H}_{\beta_j}\text{O}_{\gamma_j}\text{N}_{\omega_j}, \quad j = 1, 2, \dots, L, \quad (2.61)$$

donde $\alpha_j, \beta_j, \gamma_j, \omega_j$, representan el número de elementos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, de la especie j -ésima, respectivamente. Teniendo en cuenta que en el proceso de disociación entre combustión completa e incompleta se conservan los átomos, se tiene

⁷No existe una temperatura concreta de disociación, depende de la especie considerada.

$$\text{C} : N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 = N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}} + \sum_{j=1}^L x_j N_j, \quad (2.62)$$

$$\text{H} : 2(N_{\text{H}_2\text{O}}^0 + N_{\text{H}_2}^0) = 2(N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2}) + \sum_{j=1}^L y_j N_j, \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} \text{O} : 2N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 + N_{\text{H}_2\text{O}}^0 + N_{\text{O}_2}^0 &= 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad + N_{\text{O}_2} + \sum_{j=1}^L z_j N_j, \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$\text{N} : 2N_{\text{N}_2}^0 = 2N_{\text{N}_2} + \sum_{j=1}^L a_j N_j, \quad (2.65)$$

donde el superíndice 0 es equivalente al valor obtenido en combustión completa. Despejando, se obtienen las siguientes ecuaciones de validez general independientemente del valor del dosado ϕ :

$$N_{\text{CO}_2} = (N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0) - N_{\text{CO}} - \sum_{j=1}^L x_j N_j, \quad (2.66)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = (N_{\text{H}_2\text{O}}^0 + N_{\text{H}_2}^0) - N_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^L y_j N_j, \quad (2.67)$$

$$N_{\text{N}_2} = N_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^L a_j N_j, \quad (2.68)$$

quedando sin utilizar la ecuación del balance de oxígeno. El oxígeno molecular deja de ser una especie mayoritaria para dosados igual o mayor al estequiométrico ($\phi \geq 1$), tal y como se observa en la figura 2.1, donde se ilustra un esquema generalizado de las especies mayoritarias y minoritarias en el caso de una combustión incompleta. Algunas de las posibles especies minoritarias que pueden aparecer en el sistema son: CH, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, CH₂, CN, COH, H, HCN, O, OH, N, NH, NH₂, NH₃, NO, etc.

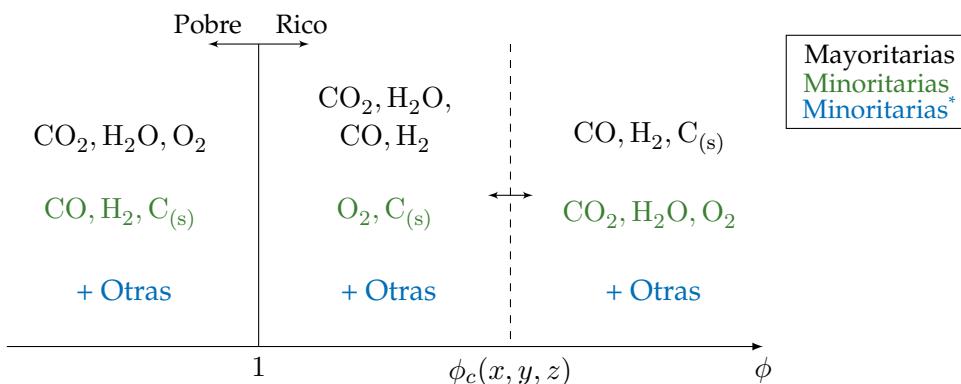


FIGURA 2.1: Esquema generalizado de especies mayoritarias y minoritarias en la reacción química de un hidrocarburo con oxígeno diatómico. Combustión completa \equiv especies mayoritarias; combustión incompleta \equiv especies mayoritarias y minoritarias.

Aclaración

Es importante indicar, que *Combustion-Toolbox* aún no tiene implementada una rutina que permita estimar la composición con fases condensadas⁸, es decir, para dosados $\phi > \phi_c$ donde aparece carbono sólido (hollín) hay que ser cautos con los resultados.

Mezcla pobre $\phi < 1$

En el caso de una mezcla pobre

$$\phi < 1 \rightarrow N_{\text{CO}}^0 = N_{\text{H}_2}^0 = 0, \quad (2.69)$$

sustituyendo en las ecuaciones (2.62) y (2.63) e inyectando éstas en la ecuación (2.64), la conservación de átomos de oxígeno proporciona

$$N_{\text{O}_2} = N_{\text{O}_2}^0 + \frac{1}{2} [N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}] + \sum_{j=1}^L N_j \left(x_j + \frac{y_j}{4} - \frac{z_j}{2} \right). \quad (2.70)$$

De forma menos pausada, se exponen directamente las siguientes reacciones de equilibrio



con

$$K_p^I(T) = \frac{N_{\text{CO}} N_{\text{O}_2}^{1/2}}{N_{\text{CO}_2}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{1/2}, \quad (2.73)$$

y

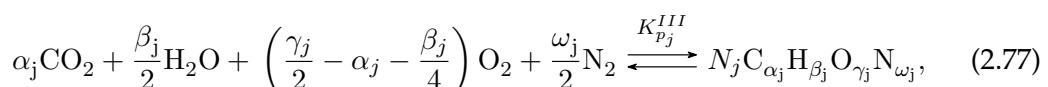
$$K_p^{II}(T) = \frac{N_{\text{H}_2} N_{\text{O}_2}^{1/2}}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{1/2}, \quad (2.74)$$

respectivamente. En ambos casos $\Delta\nu^I = \Delta\nu^{II} = 1/2$. Despejando el número de moles de las especies minoritarias H₂ y CO, se tiene

$$N_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}} N_T^{1/2}}{N_{\text{O}_2}^{1/2}} \frac{K_p^{II}(T)}{(p/p^\circ)^{1/2}}, \quad (2.75)$$

$$N_{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CO}_2} N_T^{1/2}}{N_{\text{O}_2}^{1/2}} \frac{K_p^I(T)}{(p/p^\circ)^{1/2}}. \quad (2.76)$$

El número de moles de las L especies minoritarias restantes se calculan a partir de la siguiente reacción general,



⁸Esta rutina será implementada de forma inminente, véase el anexo A.9.

para $j = 1, 2, \dots, L$, donde la constante de equilibrio $K_{p_j}^{III}$ de la especie minoritaria j se define como

$$K_{p_j}^{III}(T) = -\frac{N_j}{N_{\text{CO}_2}^{\alpha_j} N_{\text{CO}}^{\beta_j/2} N_{\text{O}_2}^{\left(\frac{\gamma_j}{2} - \alpha_j - \frac{\beta_j}{4}\right)} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{\Delta\nu_j^{III}}, \quad (2.78)$$

$$N_j = \left[N_{\text{CO}_2}^{\alpha_j} N_{\text{CO}}^{\beta_j/2} N_{\text{O}_2}^{\left(\frac{\gamma_j}{2} - \alpha_j - \frac{\beta_j}{4}\right)} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2} N_T^{\Delta\nu^{III}} \right] \frac{K_{p_j}^{III}(T)}{(p/p^\circ)^{\Delta\nu_j^{III}}}, \quad (2.79)$$

con

$$\Delta\nu_j^{III} = 1 - \left(\frac{\beta_j + 2(\gamma_j + \omega_j)}{4} \right). \quad (2.80)$$

Retomando las ecuaciones de conservación de átomos restantes, se tiene

$$N_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2}^0 - N_{\text{CO}} - \sum_{j=1}^L x_j N_j, \quad (2.81)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}^0 - N_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^L x_j N_j, \quad (2.82)$$

$$N_{\text{N}_2} = N_{\text{N}_2}^0 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^L a_j N_j, \quad (2.83)$$

quedando determinadas las ecuaciones que componen el sistema lineal necesarias para obtener la composición de todas las especies químicas consideradas. Notesé que $M = L + 6$ ecuaciones. Debido a que se utiliza como estimación inicial la composición de una combustión completa, el número de moles inicial de las especies minoritarias es nulo. Para poder estimar su valor es necesario utilizar un algoritmo que resuelva el sistema lineal de forma iterativa. Esto se detalla en el capítulo 3.

Mezcla estequiométrica $\phi = 1$

En el caso de una mezcla estequiométrica

$$\phi = 1 \rightarrow N_{\text{CO}}^0 = N_{\text{H}_2}^0 = N_{\text{O}_2}^0 = 0. \quad (2.84)$$

y la ecuación (2.70) se reduce a

$$N_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} [N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}] + \sum_{j=1}^L N_j \left(x_j + \frac{y_j}{4} - \frac{z_j}{2} \right). \quad (2.85)$$

Nótese, que el esquema anterior debe modificarse para el primer cálculo ($k = 0$) de N_{O_2} , ya que en caso contrario, las ecuaciones (2.75) y (2.76) tienden a infinito al ser nulo $N_{\text{O}_2}^{(0)}$. Para solventar esto, se realiza el promedio de las ecuaciones (2.75)

y (2.76), obteniendo

$$\frac{1}{2} (N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}) = \frac{1}{N_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{N_T}{(p/p^\circ)} \right)^{1/2} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}} K_p^{II}(T) + N_{\text{CO}_2} K_p^I(T)}{2} \right). \quad (2.86)$$

e injectando en ecuación (2.85) suponiendo que en la primera aproximación $N_j^{(0)} = 0$, se tiene

$$N_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{1}{N_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{N_T}{(p/p^\circ)} \right)^{1/2} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}} K_p^{II}(T) + N_{\text{CO}_2} K_p^I(T)}{2} \right), \quad (2.87)$$

Una vez obtenida una primera estimación de N_{O_2} , en orden de considerar las especies minoritarias especificadas se retoma la ecuación (2.85), teniendo

$$N_{\text{O}_2}^{(k)} = \frac{1}{2} [N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2}] + \sum_{j=1}^L N_j \left(x_j + \frac{y_j}{4} - \frac{z_j}{2} \right), \quad \forall k \geq 1. \quad (2.88)$$

Las ecuaciones (2.75), (2.76), (2.79) y (2.81) a (2.83) siguen siendo válidas y dejan el sistema cerrado.

Mezcla rica $\phi > 1$

En el caso de mezcla rica se van a considerar 3 posibles subcasos:

- Mezcla rica $\phi > 1$, genérica. Especies mayoritarias: CO₂, CO, H₂O, H₂ y N₂.
- Mezcla rica $\phi > 1$, sin carbonos. Especies mayoritarias: H₂O, H₂ y N₂.
- Mezcla rica $\phi > 1$, sin hidrógenos. Especies mayoritarias: CO₂, CO y N₂.

Mezcla rica $\phi > 1$, genérica

En combustiones ricas (caso genérico), la mezcla de productos siempre contiene CO₂, CO, H₂O y H₂, además de los gases inertes inherentes del sistema si se consideran (véase figura 2.1). El número de moles de las especies debe ser calculado utilizando las cuatro ecuaciones de conservación de átomos junto a la condición de equilibrio para la reacción bimolecular agua-gas (WGSR, ver ecuación (2.53)), del mismo modo que en el caso de combustión completa con mezcla rica, la cual viene dada por la ecuación (2.55). En este caso,

$$\phi > 1 \rightarrow \begin{cases} N_{\text{CO}_2}^0 \neq 0, N_{\text{CO}}^0 \neq 0, N_{\text{H}_2\text{O}}^0 \neq 0, N_{\text{H}_2}^0 \neq 0, \\ N_{\text{O}_2}^0 = 0, \end{cases} \quad (2.89)$$

siendo esta última nula, ya que el O₂ es una especie minoritaria. Reescribiendo las ecuaciones de conservación C y H (ecuaciones (2.62) y (2.63), respectivamente) como

$$N_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2}^0 + N_{\text{CO}}^0 - \underbrace{\sum_{j=1}^L x_j N_j}_{A} - N_{\text{CO}} = A - N_{\text{CO}}, \quad (2.90)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}^0 + N_{\text{H}_2}^0 - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^L y_j N_j}_{B} - N_{\text{H}_2} = B - N_{\text{H}_2}, \quad (2.91)$$

junto a las ecuaciones de conservación del oxígeno, del nitrógeno (2.64) y (2.65) y a la condición de equilibrio químico WGSR cierran el problema para determinar N_{CO_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}}$, N_{N_2} , N_{CO} y N_{H_2} . Se obtienen las siguientes relaciones

$$N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2} = N_{\text{CO}}^0 + N_{\text{H}_2}^0 + 2 \left[N_{\text{O}_2} - \sum_{j=1}^L N_j \left(x_j + \frac{y_j}{4} - \frac{z_j}{2} \right) \right] = C, \quad (2.92)$$

$$\boxed{N_{\text{H}_2} = C - N_{\text{CO}}}, \quad (2.93)$$

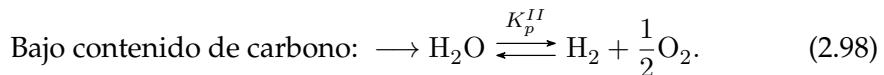
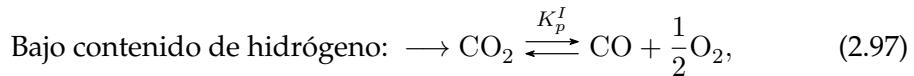
$$\boxed{N_{\text{H}_2\text{O}} = B - N_{\text{H}_2} = \underbrace{B - C + N_{\text{CO}}}_{D} = D + N_{\text{CO}}}, \quad (2.94)$$

$$\boxed{N_{\text{CO}_2} = A - N_{\text{CO}}}, \quad (2.95)$$

e inyectando en la ecuación (2.55), se tiene una ecuación no lineal (cuadrática). Resolviendo con WolframAlpha [22] y reteniendo el valor que hace positivo N_{CO} (la raíz negativa), el único con sentido físico, se tiene la siguiente expresión

$$\boxed{N_{\text{CO}} = \frac{(A + C) K_p^{IV} + D - \sqrt{(A - C)^2 (K_p^{IV})^2 + 2(2AC + D(A + C)) K_p^{IV} + D^2}}{2(K_p^{IV} - 1)}}. \quad (2.96)$$

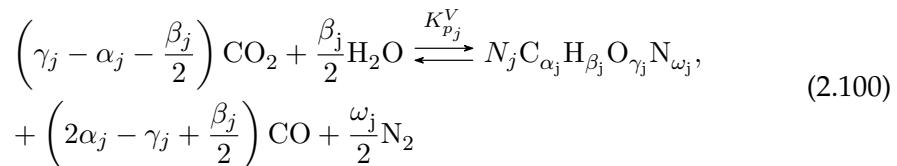
De este modo calculamos/actualizamos los valores de N_{CO_2} , N_{CO} , $N_{\text{H}_2\text{O}}$, N_{H_2} y N_{N_2} , y aplicamos equilibrio químico para obtener el número de moles de las j especies minoritarias. Para estimar la cantidad de O_2 en los productos disponemos de dos ecuaciones de equilibrio químico dadas por



Por defecto, se utilizará la primera (K_p^I), para el caso de combustión sin carbono se utilizará la segunda (K_p^{II}). Por tanto, N_{O_2} viene dado por

$$\boxed{N_{\text{O}_2} = \frac{N_T}{p/p^\circ} \left(\frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{CO}}} K_p^I(T) \right)^2}. \quad (2.99)$$

Al igual que para mezclas pobres, N_{N_2} viene dada por la ecuación (2.83). El número de moles de las L especies minoritarias restantes se calculan a partir de la siguiente reacción general,



para $j = 1, 2, \dots, L$, donde la constante de equilibrio $K_{p_j}^V$ de la especie minoritaria j se define como

$$K_{p_j}^V(T) = \frac{N_j}{N_{\text{CO}_2}^{(\gamma_j - \alpha_j - \frac{\beta_j}{2})} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_j/2} N_{\text{CO}}^{(2\alpha_j - \gamma_j + \frac{\beta_j}{2})} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{\Delta\nu_j^V}, \quad (2.101)$$

$$N_j = \left[N_{\text{CO}_2}^{(\gamma_j - \alpha_j - \frac{\beta_j}{2})} N_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_j/2} N_{\text{CO}}^{(2\alpha_j - \gamma_j + \frac{\beta_j}{2})} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2} N_T^{\Delta\nu^V} \right] \frac{K_{p_j}^V(T)}{(p/p^\circ)^{\Delta\nu_j^V}}, \quad (2.102)$$

con

$$\Delta\nu_j^V = 1 - \left(\alpha_j + \frac{\beta_j + \omega_j}{2} \right). \quad (2.103)$$

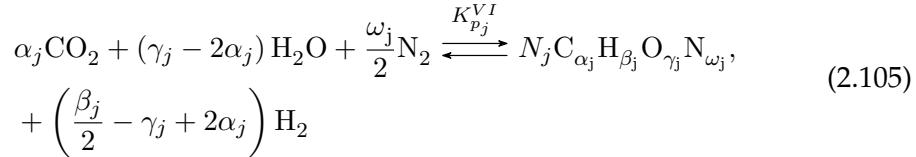
El valor de las constantes $K_p^I(T)$, $K_p^{IV}(T)$ y $K_{p_j}^V(T)$ viene determinado por la ecuación que define a la constante de equilibrio, siendo necesario el cálculo de la función de Gibbs en estado estándar ΔG° asociada (véase ecuación (2.39)).

Mezcla rica $\phi > 1$, sin carbonos

En este caso las especies mayoritarias son H_2O , H_2 y N_2 , y el resto se obtienen por equilibrios. Dado que la mezcla no está compuesta por carbonos, no puede haber especies minoritarias como productos que lo contengan, por tanto,

$$\sum_{j=1}^L x_j N_j = \sum_{j=1}^L \alpha_j N_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, L, \quad (2.104)$$

es decir, $\alpha_j = 0^9$. El número de moles de las L especies minoritarias restantes se calculan a partir de la siguiente reacción general,



para $j = 1, 2, \dots, L$, donde la constante de equilibrio $K_{p_j}^{VI}$ de la especie minoritaria j se define como

$$K_{p_j}^{VI}(T) = \frac{N_j}{N_{\text{CO}_2}^{\alpha_j} N_{\text{H}_2\text{O}}^{(\gamma_j - 2\alpha_j)} N_{\text{H}_2}^{(\frac{\beta_j}{2} - \gamma_j + 2\alpha_j)} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2}} \left(\frac{p/p^\circ}{N_T} \right)^{\Delta\nu_j^{VI}}, \quad (2.106)$$

$$N_j = \left[N_{\text{CO}_2}^{\alpha_j} N_{\text{H}_2\text{O}}^{(\gamma_j - 2\alpha_j)} N_{\text{H}_2}^{(\frac{\beta_j}{2} - \gamma_j + 2\alpha_j)} N_{\text{N}_2}^{\omega_j/2} N_T^{\Delta\nu^{VI}} \right] \frac{K_{p_j}^{VI}(T)}{(p/p^\circ)^{\Delta\nu_j^{VI}}}, \quad (2.107)$$

con

$$\Delta\nu_j^{VI} = \Delta\nu_j^V = 1 - \left(\alpha_j + \frac{\beta_j + \omega_j}{2} \right). \quad (2.108)$$

⁹Con x nos referimos al número de carbonos presentes en la especie indistintamente de su cantidad en la mezcla. Con α nos referimos únicamente a las especies minoritarias.

De las ecuaciones de conservación de átomos para H y O se tiene, respectivamente,

$$N_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2\text{O}}^0 + N_{\text{H}_2}^0 - N_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^L y_j N_j, \quad (2.109)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 2N_{\text{O}_2}^0 - \sum_{j=1}^L z_j N_j, \quad (2.110)$$

que junto a las ecuación (2.83) y utilizando la constante de equilibrio para bajo contenido en hidrógeno ($K_p^{II}(T)$) para obtener N_{O_2} , la cual viene dada por

$$N_{\text{O}_2} = \frac{N_T}{p/p^\circ} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2}} K_p^{II}(T) \right)^2, \quad (2.111)$$

dejan el sistema cerrado para su resolución mediante el esquema iterativo conveniente.

Mezcla rica $\phi > 1$, sin hidrógenos

En este caso las especies mayoritarias son CO_2 , CO y N_2 , y el resto se obtienen por equilibrios. Dado que la mezcla no está compuesta por hidrógenos, no puede haber especies minoritarias como productos que lo contengan, por tanto,

$$\sum_{j=1}^L y_j N_j = \sum_{j=1}^L \beta_j N_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, L. \quad (2.112)$$

De las ecuaciones de conservación de átomos para C y O se tiene, respectivamente,

$$N_{\text{CO}} = N_{\text{CO}}^0 + 2 \left[N_{\text{O}_2}^0 - \sum_{j=1}^L \left(x_j - \frac{z_j}{2} \right) N_j \right], \quad (2.113)$$

$$N_{\text{CO}_2} = N_{\text{CO}_2}^0 - 2 \left[N_{\text{O}_2}^0 + \sum_{j=1}^L \left(\frac{3x_j - z_j}{2} \right) N_j \right], \quad (2.114)$$

que junto a las ecuaciones (2.83) y (2.102) y utilizando la constante de equilibrio para bajo contenido en carbono ($K_p^I(T)$) para obtener N_{O_2} , la cual viene dada por ecuación (2.99), dejan el sistema cerrado para su resolución mediante el esquema iterativo conveniente.

2.2.4. Resumen

En la tabla 2.2 se expone un resumen de las ecuaciones que resuelven el sistema del equilibrio químico en función al tipo de combustión (completa o incompleta) y al valor del dosado (pobre, estequiométrico o rico).

Tipo de combustión	Dosado	Reactantes	Ecuaciones/Sistema (número de moles)	Especies consideradas
Completa	$\phi \leq 1$	genérico	(2.52)	CO ₂ , H ₂ O, O ₂ e Inertes ¹
	$\phi > 1$	genérico	(2.58)	CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ , O ₂ e Inertes ¹
		sin carbonos	(2.59)	
		sin hidrógenos	(2.60)	
Incompleta	$\phi < 1$	genérico	(2.70), (2.75), (2.76), (2.79) y (2.81) a (2.83)	CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ , O ₂ , N ₂ , N _j , con $j = 1, \dots, L$.
	$\phi = 1$	genérico	(2.75), (2.76), (2.79), (2.81) a (2.83), (2.87) y (2.88)	
	$\phi > 1$	genérico	(2.83) y (2.93) a (2.96) (2.99) y (2.102)	CO ₂ , CO, O ₂ , N ₂ , N _j H ₂ O, H, O ₂ , N ₂ , N _j
		sin carbonos	(2.83), (2.107) y (2.109) a (2.111)	
		sin hidrógenos	(2.83), (2.99), (2.102) (2.113) y (2.114)	

¹ Se conservan.

TABLA 2.2: Resumen de las ecuaciones que resuelven el sistema del equilibrio químico en función al tipo de combustión (completa o incompleta) y al valor del dosado (pobre, estequiométrico o rico).

2.3. Problemas a resolver

Tanto en la industria como a nivel de docencia e investigación son muchos los problemas que involucran fenómenos relacionados con la combustión y la mecánica de fluidos. En este proyecto, se resuelven nueve problemas canónicos de esta índole. Estos son:

1. **TP:** composición en equilibrio a una temperatura y presión determinada.
2. **HP:** composición a temperatura adiabática y presión constante.
3. **SP:** composición a entropía y presión constante.
4. **TV:** composición en equilibrio a una temperatura y volumen constante.
5. **EV:** composición a temperatura adiabática y volumen constante.
6. **SV:** composición a entropía y volumen constante.
7. **SHOCK I:** onda de choque incidente plana.
8. **SHOCK R:** onda de choque reflejada plana.
9. **DET:** detonación de Chapman-Jouget.

Los problemas 1-6 estaban ya implementados y no se realizó ninguna modificación a nivel teórico. Se detalla brevemente el esquema de resolución teórico. Respecto a los problemas 7-9, éstos serán expuestos de una forma más extensa y detallada.

2.3.1. Equilibrio químico en determinadas transformaciones

Problemas TP y TV

Considérese un sistema cerrado y aislado térmicamente que inicialmente tiene una mezcla **R** con temperatura (T_R) y presión conocidas (p_R), y en el que tras darse

una reacción química se alcanza el equilibrio químico en un proceso en el que la presión permanece constante (proceso isobárico), el trabajo de las fuerzas máscicas y de las fuerzas viscosas son despreciables, y la energía cinética sea también despreciable. Por conservación de la masa la densidad permanece constante (sistema cerrado), consecuentemente, el primer principio de la termodinámica

$$\frac{dE}{dt} = \underbrace{\dot{Q}_{\text{rad}} + \dot{Q}_{\text{cond}}}_{\dot{Q}} + \dot{W}_{\text{presión}} + \dot{W}_{\text{viscosas}}^{\approx 0} + \dot{W}_{\text{máscicas}}^{\approx 0}, \quad (2.115)$$

$$= Q - p \frac{dV}{dt}, \quad (2.116)$$

definiendo en términos de entalpía $H = E + pV$ e integrando desde el estado inicial (gases frescos, R) al estado final (productos de la reacción, P) se obtiene

$$\frac{d}{dt}(E + pdV) = \frac{dH}{dt} = \dot{Q}, \quad (2.117)$$

$$Q = H_P(T) - H(T_R) \geq 0 \quad (\text{problema TP}), \quad (2.118)$$

En el caso de un proceso a volumen constante (proceso isocórico) el trabajo realizado sobre el sistema es nulo, luego

$$Q = E_P(T) - E(T_R) \geq 0 \quad (\text{problema TV}), \quad (2.119)$$

por lo que el incremento de energía interna viene únicamente dado por el calor que proviene del exterior. Las ecuaciones (2.118) y (2.119) corresponden con los balances de energía asociados a los problemas TP y TV, respectivamente. Para valores negativos de Q se tiene una reacción exotérmica, en el caso contrario, $Q > 0$ se tiene una reacción endotérmica. El calor de combustión o energía que se libera debido a los cambios de composición química en el proceso de combustión, no es más que el calor añadido al sistema con el signo cambiado, es decir

$$Q_R = -Q = H_R - H_P. \quad (2.120)$$

Nótese, que no es necesario iterar en temperatura, por lo que como se verá en el capítulo 3 en ambos casos no es necesario aplicar el método de Newton-Raphson.

Problemas HP y EV

Para el problema de equilibrio químico asociado a una composición a temperatura adiabática y presión constante (problema HP) se realizan las mismas consideraciones que para el problema TP, con la diferencia que el sistema cerrado está aislado térmicamente, en ese caso la entalpía se conserva y se obtiene

$$Q = H_P(T) - H_R(T_R) = 0 \quad (\text{problema HP}), \quad (2.121)$$

Del mismo modo en el caso a volumen constante se tiene

$$Q = E_P(T) - E_R(T_R) = 0 \quad (\text{problema EV}). \quad (2.122)$$

La temperatura final que se alcanza T se denomina temperatura adiabática, denotada como T_f , siendo la temperatura máxima teórica que se puede dar en un sistema. La temperatura adiabática obtenida a volumen constante es mayor que la de presión constante, es decir, $T_{f,v} > T_{f,p}$. Esto se debe a que no se consume energía del sistema debido al trabajo realizado por las fuerzas de presión. En ambos casos es necesario iterar en temperatura. Para ello, se utiliza el método de Newton-Raphson.

Problemas SP y SV

En los procesos isentrópicos, la entropía se conserva $s_P - s_R = 0$. Para poder iterar con respecto a la temperatura y resolver el problema, el método de Newton-Raphson implica evaluar la derivada de la función objetivo $s_P - s_R = 0$. Por definición,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p(T)}{T} \quad (\text{problema SP}), \quad (2.123)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v(T)}{T} \quad (\text{problema SV}), \quad (2.124)$$

correspondiendo con las derivadas de la entropía con respecto a la temperatura a presión y volumen constante, respectivamente.

2.3.2. Ondas de choque ideales

Onda incidente

Considérese una onda de choque plana unidimensional con flujo uniforme y perpendicular a la superficie de la discontinuidad, y un sistema de referencia ligado a la onda¹⁰ con velocidad de propagación U (marco de onda)¹¹, tal y como se ilustra en la figura 2.2b. En este caso, sea u la velocidad del fluido, U la velocidad a la que se propaga la onda y w la velocidad del fluido en el marco de onda, se tiene

$$\begin{cases} w_1 = U - u_1, \\ w_2 = U - u_2. \end{cases} \quad (2.125)$$

Tomando un volumen de control fijo en forma de cilindro infinitesimal que contenga al choque se tienen las siguientes ecuaciones de conservación considerando régimen estacionario¹²:

conservación de la masa

$$\rho_1 w_1 = \rho_2 w_2 = m, \quad (2.126)$$

¹⁰Consecuentemente, todas las velocidades son relativas a la onda de choque.

¹¹En general, la discontinuidad será móvil, aunque puede darse una onda de choque estacionaria con velocidad de propagación nula ($U = 0$). Un ejemplo donde pueden visualizarse distintas variaciones de una onda de choque es a través de la ecuación de Burgers no viscosa, véase [17][4]. También puede consultarse una interfaz gráfica de usuario (GUI) de código libre (de la que soy autor), denominada *FVM_project*, donde se resuelven sistemas lineales y ecuaciones no lineales unidimensionales mediante un esquema de volúmenes finitos, el cual permite observar la evolución espacio-temporal de una onda de choque. La GUI tiene adjuntados dos reportes para más información.

¹²Para más detalles pueden consultarse las siguientes referencias [13][26][2]

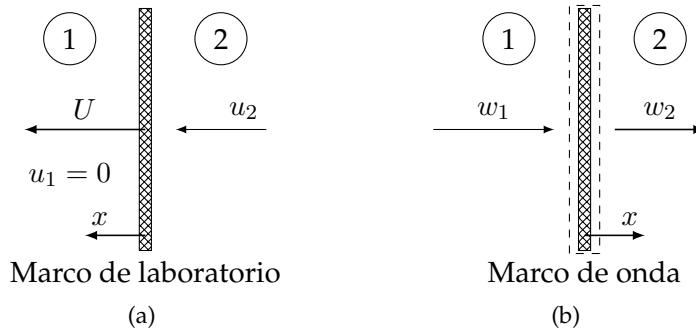


FIGURA 2.2: Esquema ilustrativo del cambio de coordenadas del marco de laboratorio (a) a un marco de onda que se desplaza a la velocidad de propagación de ésta (b).

momento

$$\rho_1 w_1^2 + p_1 = \rho_2 w_2^2 + p_2, \quad (2.127)$$

y energía¹³

$$h_1 + \frac{w_1^2}{2} = h_2 + \frac{w_2^2}{2}, \quad (2.128)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan los estados aguas arriba (gases frescos, estado 1) y abajo (productos de la reacción, estado 2) de la discontinuidad, respectivamente; y m es el gasto mívico por unidad de área. Considerando gases ideales, con ecuación de estado (2.1), se tiene un sistema de ecuaciones de 4 incógnitas (ρ_2, p_2, h_2, w_2) con 4 ecuaciones, ya que las condiciones aguas arriba de la discontinuidad son conocidas (para el sistema de referencia establecido). Adicionalmente, en el caso de los gases las moléculas deben aumentar su entropía al pasar por un choque [4], dándose un choque entrópico¹⁴ $s_2 > s_1$. Esta última condición junto a las ecuaciones de conservación, implica las siguientes relaciones de los estados aguas arriba (subíndice 1) y abajo (subíndice 2) de la discontinuidad:

$$s_2 > s_1 \iff \frac{p_2}{p_1} > 1, \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} > 1, \quad \frac{T_2}{T_1} > 1, \quad \frac{w_2}{w_1} < 1, \quad \frac{M_2}{M_1} < 1, \quad (2.129)$$

es decir, una onda de choque comprime el gas dando lugar a un aumento en el salto de presión, densidad y temperatura, y a una disminución de la velocidad (conservación de la masa) y del número de Mach (M) detrás de la onda de choque. Estas relaciones son características intrínsecas de una onda de choque, donde el flujo debe ser supersónico en alguna región del mismo, y pasa a ser subsónico a través de una discontinuidad¹⁵ [13]. Así mismo, esto puede ilustrarse con mayor claridad a través del diagrama de Rankine-Hugoniot (ver figura 2.4), el cual se obtiene del siguiente modo. Sustituyendo la ecuación (2.126) en ecuación (2.127) se alcanza una relación entre la presión y el volumen específico v (o su recíproco, la densidad) como función

¹³La ecuación de la energía nos indica que la entalpía de remanso se conserva a lo largo de las líneas de corriente y no varía al atravesar la onda de choque [9].

¹⁴En caso contrario se tendría una onda de rarefacción que no tiene sentido físico, al menos en el caso de gases ideales [38].

¹⁵No tiene porque ser una discontinuidad, pueden ser regiones delgadas cuya única condición es que los gradientes de las propiedades de estado sean despreciables en las fronteras del volumen de control aguas arriba y abajo.

de la velocidad de la onda, denominada línea de Rayleigh

$$p_2 - p_1 = -(v_2 - v_1)\rho_1^2 w_1^2 = -(v_2 - v_1)m^2, \quad (2.130)$$

donde $v = 1/\rho$. Esta relación representa el camino termodinámico que satisface la conservación de masa y momento. Combinando las ecuaciones de conservación de masa, momento y energía se obtiene la curva de Hugoniot

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(p_2 - p_1)(v_2 + v_1). \quad (2.131)$$

Representando la línea de Rayleigh y la curva de Hugoniot en un diagrama p_2/p_1 frente a $v_2/v_1 \equiv \rho_1/\rho_2$ se obtiene el diagrama de Rankine-Hugoniot indicado. De cara a su resolución numérica, se recuerda que el estado de un fluido de composición homogénea en equilibrio termodinámico está definido si se conocen dos variables termodinámicas cualesquiera (véase 2.1.1). En lo referente a las ondas de choque (incidente y reflejada) las variables termodinámicas a obtener son la temperatura T y el volumen específico v (recíproco de la densidad), es decir, las magnitudes fluidas se definen como $h = (T, v)$, $p = (T, v)$, etc. Esto es importante mencionarlo, ya que el sistema de dos ecuaciones no lineal se resuelve mediante el método de Newton-Raphson. En dicho esquema iterativo es necesario a su vez evaluar las propiedades de estado $h(T, v)$ y $p(T, v)$, consecuentemente en cada iteración se realizan varios cálculos (3 concretamente) de equilibrio químico ante una trasformación a temperatura y volumen dadas (TV), detallado en el apartado 3.3.

Ondas de choque reflejada

En el caso de una onda de choque impacte y se refleje de manera normal¹⁶ sobre una pared (superficie rígida) se tiene lo que se denomina una onda de choque reflejada ideal o plana. En este problema es conveniente cambiar el sistema de referencia anterior a un sistema fijado en la onda reflejada cuya velocidad inicial es nula ($U_{R0} = u_3 = 0$) en orden de satisfacer la condición de no deslizamiento en la pared[10]. Los subíndices 2 y 3 denotan el estado aguas abajo y arriba, respectivamente. En la figura 2.3 se observa un esquema ilustrativo del problema. Las relaciones de velocidad acorde al sistema de referencia ligado a la onda reflejada son

$$\begin{cases} w_2 = U_R + u_2, \\ w_3 = U_R, \end{cases} \quad (2.132)$$

donde U_R corresponde con la velocidad de propagación de la onda reflejada. Las ecuaciones de conservación proporcionan las siguientes condiciones de salto

$$\rho_2 (U_R + u_2) = \rho_3 U_R, \quad (2.133)$$

$$\rho_2 (U_R + u_2)^2 + p_2 = \rho_3 U_R^2 + p_3, \quad (2.134)$$

$$h_2 + \frac{1}{2} (U_R + u_2)^2 = h_3 + \frac{1}{2} U_R^2. \quad (2.135)$$

¹⁶Con las relaciones trigonométricas oportunas, pueden extrapolarse los resultados a ondas oblicuas, en las cuales la onda de choque incidente forma un pequeño ángulo con la superficie.

En este caso conviene reorganizar el sistema de ecuaciones, de modo que las relaciones no contengan el término U_R . Tras cierta manipulación algebraica, se obtiene

$$U_R = \frac{u_2}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1}, \quad (2.136)$$

$$p_3 = p_2 + \frac{\rho_3 u_2^2}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1}, \quad (2.137)$$

$$h_3 = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \left(\frac{\frac{\rho_3}{\rho_2} + 1}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1} \right), \quad (2.138)$$

dejando el sistema cerrado. En lo referente a su esquema de resolución, lo único que cambia son las relaciones anteriores y que los datos de partida son los obtenidos tras calcular una onda de choque incidente.

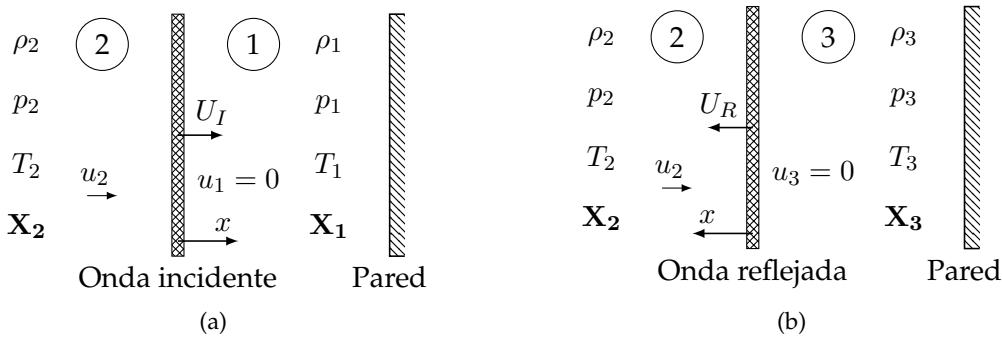


FIGURA 2.3: Esquema de una onda de choque incidente o detonación plana antes (a) y después (b) de la reflexión con la pared. Se muestran los estados 1, 2 y 3. Se consideran dos sistemas de referencia (x): sistema ligado a la velocidad de propagación de la onda U_I (a); sistema ligado a la velocidad de propagación de la onda U_R considerando que la velocidad U_{R0} en el momento de la reflexión es cero (b).

Detonación ideal

En el caso de una detonación ideal es necesario una ecuación adicional ya que no se conoce la velocidad del fluido justo antes de originarse la onda de choque, denominada velocidad de detonación. Para ello, se ha utilizado la teoría de Chapman-Jouget (CJ) [6] la cual establece que la velocidad aguas abajo de la detonación sea igual a la velocidad del sonido (en las condiciones del medio) [36]

$$w_2 = c_2, \quad (2.139)$$

consecuentemente,

$$u_2 = U_{CJ} - c_2, \quad (2.140)$$

donde c es la velocidad del sonido en el fluido y se obtiene del equilibrio químico¹⁷. Matemáticamente, esto tiene lugar cuando la línea de Rayleigh es tangente a la curva de Rankine-Hugoniot (véase la figura 2.4), obteniendo una solución única que corresponde con la velocidad de detonación mínima U_{CJ} . La solución del sistema de ecuaciones puede obtenerse tanto imponiendo que la velocidad de detonación sea

¹⁷Esta solución fue postulada por Jouget (1904).

mínima en las condiciones de salto, o que la velocidad del fluido aguas abajo (estado 2) coincida con la velocidad del sonido en el flujo. En este trabajo, se calcula el estado CJ imponiendo que la velocidad U_{CJ} sea mínima (velocidad inicial), para ello, conviene usar como variables la temperatura y la velocidad inicial w_1 . Por debajo de la velocidad mínima $w_1 < U_{CJ}$ no existe solución dadas las ecuaciones de conservación. Para $w_1 > U_{CJ}$ se tienen dos posibles soluciones, una detonación fuerte y otra débil. En resumen, para el caso de una detonación CJ es necesaria una segunda evaluación dado el requisito de que la velocidad de detonación sea mínima. Para ello, se realizan varios cálculos ante distintas condiciones del volumen específico, obteniendo una curva mediante un ajuste por mínimos cuadrados y de la que se obtiene el mínimo, que corresponde con la relación de volúmenes específicos (o densidades) en la cual tiene lugar la condición CJ.

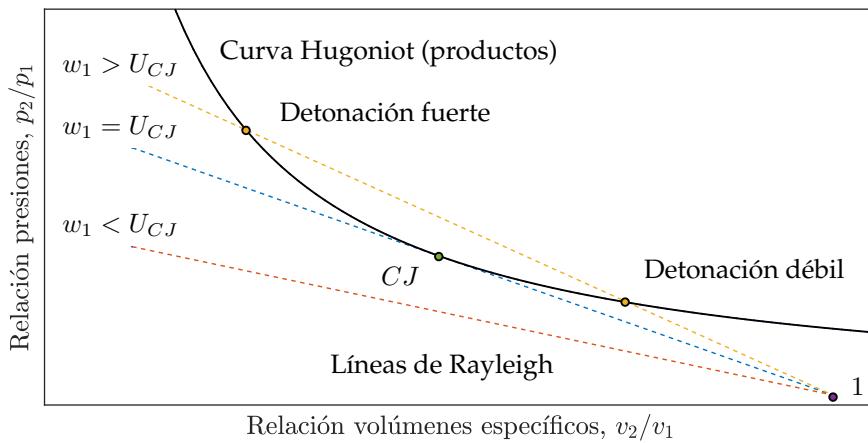


FIGURA 2.4: Esquema ilustrativo de las posibles soluciones de las ecuaciones de Rayleigh y Rankine-Hugoniot.

Estructura ZND

Es relevante indicar que la teoría CJ no tiene en cuenta lo que sucede en el frente de combustión (zona reactiva). Para un estudio algo más riguroso se puede acudir al modelo de detonación ZND. Durante la Segunda Guerra Mundial, Zel'dovich (1940) [44], von Neumann y Taub (1942) [40] y Döring (1943) [11] desarrollaron independientemente un modelo que estimaba la estructura unidimensional de una onda de detonación. Sin entrar en detalle, la gran diferencia entre ambas teorías es que el modelo de detonación ZND considera un frente de combustión de espesor finito δ_2 , a diferencia de la teoría CJ cuyo espesor es infinitesimal $l_i = \delta_2 = 0$. En la figura 2.5 se ha representado el perfil adimensional de temperatura, presión, densidad y velocidad, para el modelo de detonación ZND, donde se considera un sistema de referencia que se mueve a la velocidad de la onda de choque. En primer lugar, se tiene un incremento notable en el valor de la temperatura, presión y densidad, origen del frente de onda (no hay reacción química). Posteriormente, se tiene una región finita donde el estado termodinámico permanece prácticamente constante, denominada longitud de inducción l_i . Al inicio de esta zona de inducción, la onda de choque calienta los gases reactivos hasta una temperatura tal que reaccionan químicamente formando radicales libres (como el OH) en la cual no hay liberación de calor [1]. Una vez sobrepasada la longitud de inducción, se tiene una región muy delgada (de

espesor $\delta_2 \gg \delta_1$) donde se libera casi instantáneamente todo el calor de reacción, ocasionando un aumento rápido de la temperatura y velocidad, y una disminución de la presión y densidad [14]. Tras recorrer una distancia suficientemente larga, la onda alcanza el régimen estacionario o condición de equilibrio. Los resultados obtenidos deben ser similares a los de una estructura ZND una vez se alcance el equilibrio. Al ser una onda de choque la que hace posible la combustión, las detonaciones se propagan supersónicamente [13].

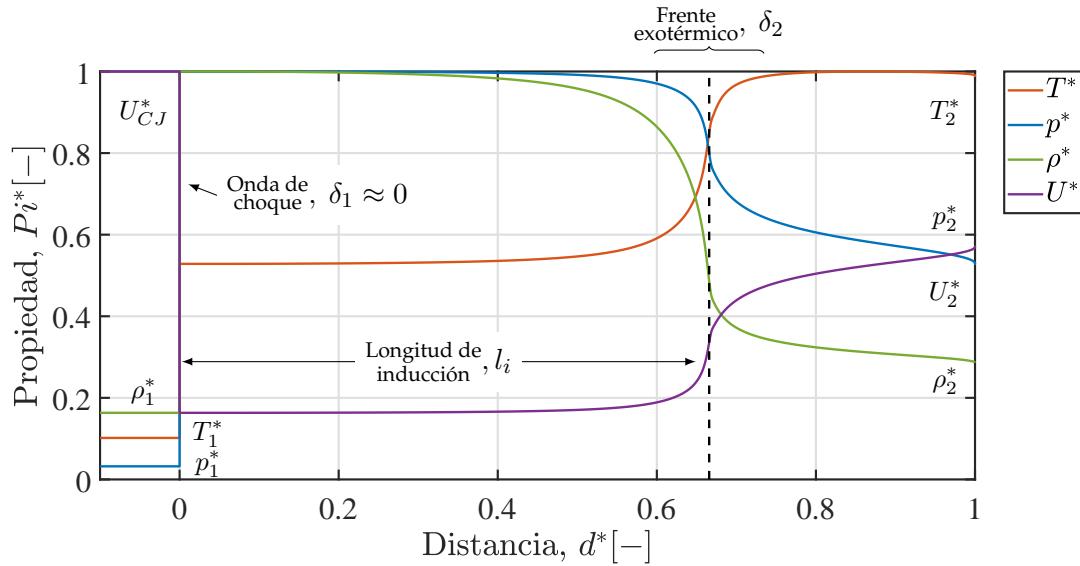


FIGURA 2.5: Perfil adimensional de temperatura (T^*), presión (p^*), densidad (ρ^*) y velocidad (U^*), para una estructura ZND en función de la distancia detrás de la onda de choque (detonación). Reacción: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7,52\text{N}_2 \rightleftharpoons$ Productos. Mecanismo de reacción *gri30* para altas temperaturas. Resuelto mediante CANTERA [18] y SD-Toolbox [35].

Capítulo 3

Implementación numérica

En este capítulo se detalla el esquema de resolución de los problemas de equilibrio químico con determinadas transformaciones y ondas de choque. En primer lugar, se expone el funcionamiento del código principal (código plano) y las llamadas a las diferentes rutinas para poder resolver el problema deseado (apartado 3.1). Seguidamente, se detalla el algoritmo de resolución implementado para resolver el problema del equilibrio químico (apartado 3.2) tanto para el caso de combustión completa (sin disociación) como incompleta (disociación de las especies consideradas), donde se ha utilizado un esquema iterativo de relajación. Se continua exponiendo los algoritmos para determinar la composición y propiedades de estado en un problema de equilibrio químico ante determinadas transformaciones. Acto seguido, se detallan los esquemas numéricos para la resolución de ondas de choque (incidente, reflejada y detonaciones ideales). Por último, se presenta una tabla con los tiempos de cómputo del código para diferentes condiciones, en contraste con los del código de partida. Para la declaración y el uso de todas las funciones del código principal véase el anexo A (español).

3.1. Código principal

El código plano principal o *main script* de *Combustion-Toolbox* corresponde con el *script* *DefineProblem.m*. Éste se encarga de realizar las llamadas necesarias a las más de 40 rutinas que componen el programa necesarias para poder resolver de manera adecuada y eficiente los problemas de equilibrio químico y ondas de choque. El *script* está estructurado y comentado con el objetivo de que sea intuitiva su uso para personar ajenas al código.

3.1.1. Variables de trabajo

Las matrices de datos con las que opera *Combustion-Toolbox* son como las ecuaciones (3.1) a (3.3), donde j e i denotan componente y especie química, respectivamente. Las variables que componen la matriz son: $n_{j,i}$ que representa el número de moles del componente j -ésimo en la especie i ; N_i es el número de moles totales; $h_{f,i}$ es la entalpía de formación; Δh_i es la entalpía sensible; $e_{f,i}$ es la energía interna de formación; Δe_i es la energía interna sensible; $c_{p,i}$ y $c_{v,i}$ son los calores específicos a presión y volumen constante, respectivamente; s_i^0 es la entropía de formación; p_i es la presión; V_i es el volumen; swt_i denota fase condensada ($swt_i = 1$) o no condensada ($swt_i = 0$); y por último, m_i y W_i son la masa y masa molecular, respectivamente. Los resultados, tanto de los reactivos como los de los productos, se almacenan en

una variable tipo estructura denominada *strR* y *strP*, respectivamente. En el caso de una onda de choque reflejada, la solución del estado 2 se almacena en *str2*.

$$\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1 \mid \mathbf{R}_2), \quad (3.1)$$

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} n_{1,1} & n_{2,1} & \cdots & n_{E,1} \\ n_{1,1} & n_{2,2} & \cdots & n_{E,2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ n_{1,M} & n_{2,M} & \cdots & n_{E,M} \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

$$\mathbf{R}_2^T = \left(\begin{array}{cccc} N_1 & N_2 & \cdots & N_M \\ N_1 h_{f,1} & N_2 h_{f,2} & \cdots & N_M h_{f,M} \\ N_1 \Delta h_1 & N_2 \Delta h_2 & \cdots & N_M \Delta h_M \\ N_1 e_{f,1} & N_2 e_{f,2} & \cdots & N_M e_{f,M} \\ N_1 \Delta e_1 & N_2 \Delta e_2 & \cdots & N_M \Delta e_M \\ N_1 c_{p,1} & N_2 c_{p,2} & \cdots & N_M c_{p,M} \\ N_1 c_{v,1} & N_2 c_{v,2} & \cdots & N_M c_{v,M} \\ N_1 s_i^\circ & N_2 s_i^\circ & \cdots & N_M s_M^\circ \\ \hline p_1 V_1 & p_2 V_2 & \cdots & p_M V_m \\ swt_1 & swt_2 & \cdots & swt_M \\ m_1 & m_2 & \cdots & m_M \\ W_1 & W_2 & \cdots & W_M \end{array} \right). \quad (3.3)$$

3.1.2. Flujo de trabajo

En la figura 3.1 se ilustra un diagrama de flujo en el que se desglosa a grandes rasgos el funcionamiento de *Combustion-Toolbox*.

1. Inicialización

La inicialización consiste en la extracción de la información termodinámica apropiada de las especies incluidas en la base de datos termodinámica de la NASA [31]. Se generan dos bases de datos, una base de datos maestra denominada *strMaster* que contiene la información de todas las especies y una base de datos selectiva *strTh-Prop* con la información de especies involucradas en el problema a resolver. En ésta última se realiza el cálculo de curvas paramétricas de las propiedades de estado (Δh_i , Δe_i , s_i° , g_i° , $c_{p,i}$, $c_{v,i}$) de las i especies consideradas, consiguiendo así un programa más eficiente al evitar el cálculo sucesivo dentro de los bucles iterativos.

2. Fijar problema

Fijar el problema consiste en indicar el tipo de combustión (completa o incompleta), las especies minoritarias (combustión incompleta), el problema y las condiciones de éste, y por último la composición de la mezcla reactiva (combustible, oxidante y gas inerte/diluente) involucrada en el problema a resolver.

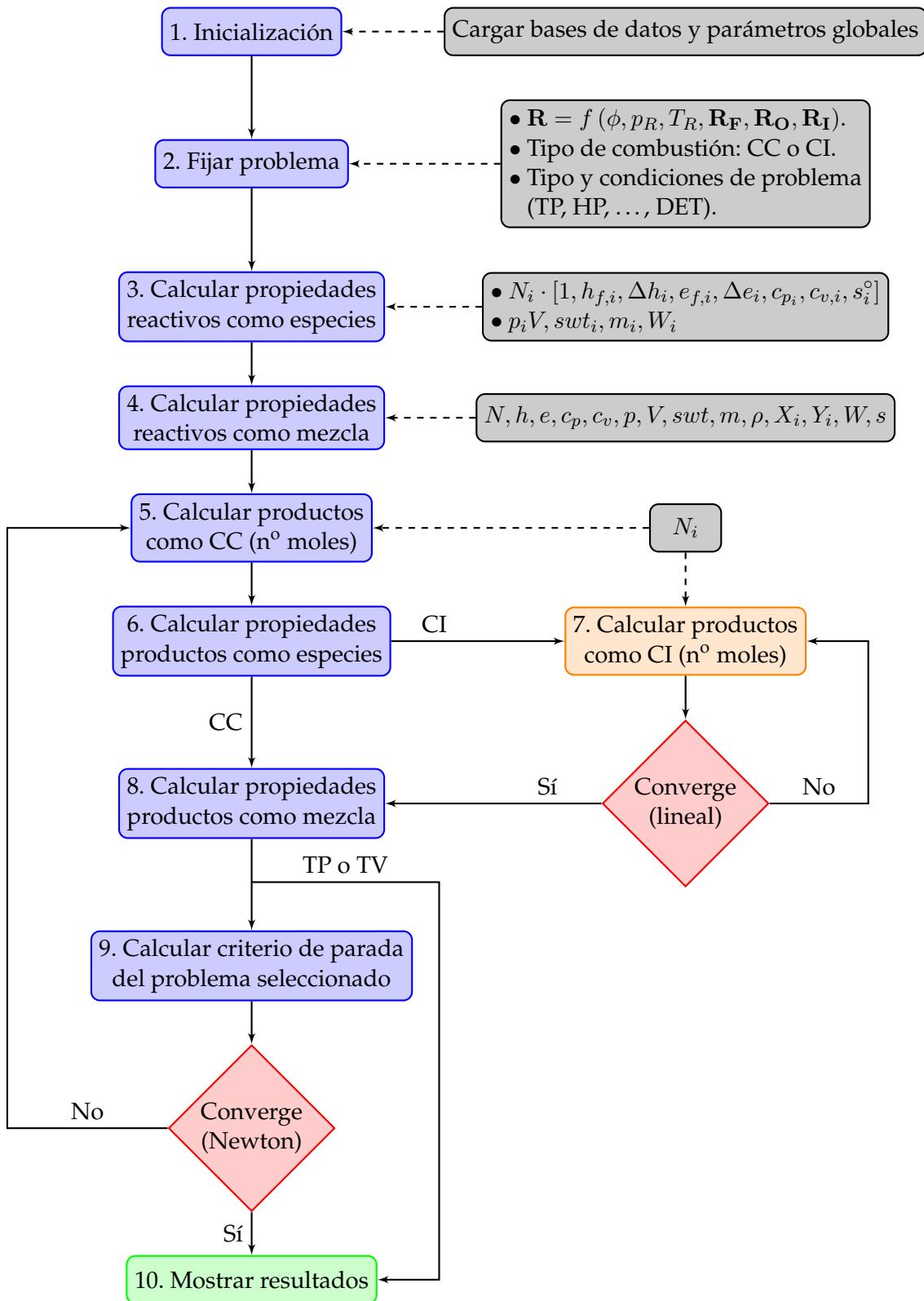


FIGURA 3.1: Diagrama de flujo del código principal. Función *Define-Problem.m*.

3. y 4. Calcular propiedades reactivos como especies y como mezcla, respectivamente

Una vez ha sido indicada la composición de la mezcla, primero es necesario calcular las propiedades de las especies que lo componen individualmente, para posteriormente, poder calcular las propiedades del conjunto. Para ello, son necesarias las ecuaciones expuestas en el apartado 2.1. Se obtiene la variable tipo estructura *strR* con toda la información necesaria de la mezcla de reactantes.

5. Calcular composición productos como combustión completa (CC)

Se calcula la composición de las M especies que componen el sistema a partir de uno de los sistemas de ecuaciones (2.52) ó (2.58), dosado pobre o estequiométrico y rico, respectivamente.

6. Calcular propiedades productos como especies

Una vez obtenido el número de moles de las M especies que componen la mezcla una vez se ha alcanzado el equilibrio químico con una combustión completa, se calculan las propiedades de éstas, como especie (individualmente). El objetivo es ahorrar el cálculo innecesario de las propiedades en caso de que se haya especificado una combustión incompleta, ya que dicha información es innecesaria en la nueva estimación (más fiel al considerarse la disociación de especies) de la composición de la mezcla. Se salta directamente al paso 3.1.2.

7. Calcular composición productos como combustión incompleta (CI)

Se calcula la composición de las M especies considerando la disociación de especies. Se utiliza como estimación inicial la composición obtenida como combustión completa (paso 3.1.2). Las ecuaciones que componen el sistema se resumen en la tabla 2.2. El algoritmo se detalla más adelante en el apartado 3.2.3. Se permanece en el bucle iterativo hasta satisfacer el criterio de parada (norma infinito del número de moles totales en los productos en base a las ecuaciones de conservación de átomos) para la tolerancia establecida.

8. Calcular propiedades productos como mezcla

Se calculan las propiedades de los productos como mezcla, del mismo modo que en el paso 3.1.2. Se obtiene la variable tipo estructura *strP* con toda la información necesaria de la mezcla de productos.

9. Calcular criterio de parada del problema seleccionado

Dependiendo del problema seleccionado se tiene un criterio de parada u otro. En el caso de los problemas de equilibrio en los que se itera en temperatura (los casos TP y TV pasan directamente al paso 3.1.2), se debe cumplir que el valor absoluto de la corrección de la temperatura sea menor a cierta tolerancia ϵ_T . En los casos de ondas de choque y detonación CJ se debe cumplir que el error relativo tanto de la temperatura y volumen específico (onda de choque incidente o reflejada) o velocidad de detonación (detonación CJ) se menor a cierta tolerancia. Adicionalmente, en el problema de detonación CJ es necesario realizar un segundo bucle para poder estimar que la velocidad de propagación obtenida es la velocidad mínima (condición

CJ). Para ello, para ello, se realizan varios cálculos ante distintas condiciones del volumen específico, obteniendo una curva que se parametriza y de la que se obtiene el mínimo, que corresponde con la velocidad mínima. Se realizan tantos cálculos hasta que se cumplan simultáneamente que se han realizado un número x de estimaciones (con los cálculos de equilibrio químico implícitos) y que la razón r (bondad de la curva) sea mayor a cierta tolerancia a especificar.

10. Mostrar resultados

Se muestra por la ventana de comandos todos los resultados de manera esquematizada. Así mismo, las variables almacenadas en el entorno de trabajo (*workspace*) *strR*, *str2* (ondas reflejadas, únicamente) y *strP* contienen toda la información relevante, para mayor consulta.

3.2. Equilibrio químico

El equilibrio químico se resuelve mediante un método de relajación iterativo¹ (o indirecto), que se caracterizan por construir a partir de un vector inicial x_0 arbitrario (semilla), una sucesión de vectores $\{x_k\}_{k \in N}$ destinada a converger a la solución del sistema [27].

3.2.1. Nota

Es importante indicar, que el programa en las próximas revisiones se va a enfocar en un esquema de resolución basado en la minimización de la energía de Gibbs. Dado el tiempo disponible que embarcaba al trabajo, no se pudo prestar especial detalle en garantizar la convergencia para condiciones extremas de temperatura, siendo esta una de las futuras líneas de desarrollo, donde se realizará un análisis de convergencia de la matriz del método que garantice alcanzar la solución de manera óptima (obteniendo el parámetro μ que hace mínimo el radio espectral de la matriz del método). El problema radica en que a altas temperaturas, en el caso de un dosado pobre por ejemplo, el O₂ se disocia en una gran cantidad de especies, dando lugar a un valor muy reducido de O₂, consecuentemente, dadas las relaciones obtenidas, los valores de CO y H₂ tienden a infinito y no alcanzando solución.

3.2.2. Combustión completa

En MATLAB® se simplifica el cálculo de combustión completa obteniendo previamente el dosado. Posteriormente, se anexa el combustible y el oxidante bajo una misma sustancia (únicamente a efectos de cálculos), es decir,



¹Existe un error de redondeo y de truncamiento. Muy eficientes a la hora de resolver sistemas grandes en los que la matriz de coeficientes contiene un gran número de ceros (es hueca).

Si realizamos un balance de los átomos involucrados en la reacción a excepción de los gases inertes ya que consideramos que no hay disociación de éstos, se tiene

$$\begin{cases} \text{C : } x = N_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}}, \\ \text{H : } y = 2N_{\text{H}_2\text{O}} + 2N_{\text{H}_2}, \\ \text{O : } z = 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}}, \end{cases} \quad (3.5)$$

cuya solución dependerá del dosado ϕ implícitamente. Adicionalmente, se agregan tres ecuaciones para considerar los gases inertes nitrógeno diatómico, helio y argón, en caso de que los hubiera), siendo N_2 , He y Ar , respectivamente. Al no considerarse la disociación el número de moles se conserva. Se añadió en base a la composición del aire. Se resuelve del mismo modo que el detallado en el apartado 2.2.2, obteniendo

$$\text{resultados CC} \longrightarrow \begin{cases} N_{\text{CO}_2}|_{\text{CC}}, N_{\text{CO}}|_{\text{CC}}, N_{\text{H}_2\text{O}}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{H}_2}|_{\text{CC}}, N_{\text{O}_2}|_{\text{CC}}, N_{\text{N}_2}|_{\text{CC}}, N_{\text{He}}|_{\text{CC}} \text{ y } N_{\text{Ar}}|_{\text{CC}}. \end{cases} \quad (3.6)$$

3.2.3. Combustión incompleta

En el caso de combustión incompleta se emplea el siguiente algoritmo explícito de relajación iterativo

$$\begin{cases} \mathbf{x}^{(0)}, & \text{dado,} \\ \mathbf{x}^{(k+1)} &= F(\mathbf{x}^{(k)}), \\ \mathbf{x}^{(k+1)} &= \mathbf{x}^{(k)} + \mu (\mathbf{x}^{(k)} - \mathbf{x}^{(k+1)}), \end{cases} \quad (3.7)$$

donde $\mu = f(T)$ representa el factor de relajación y viene dado por la curva logística de 5 parámetros

$$\mu(T) = d + \frac{a - d}{\left[1 + \left(\frac{T}{c}\right)^b\right]^m}, \quad (3.8)$$

con a, b, c, d, m constantes dadas. En la figura 3.2 se muestra el factor de relajación establecido en función de la temperatura.

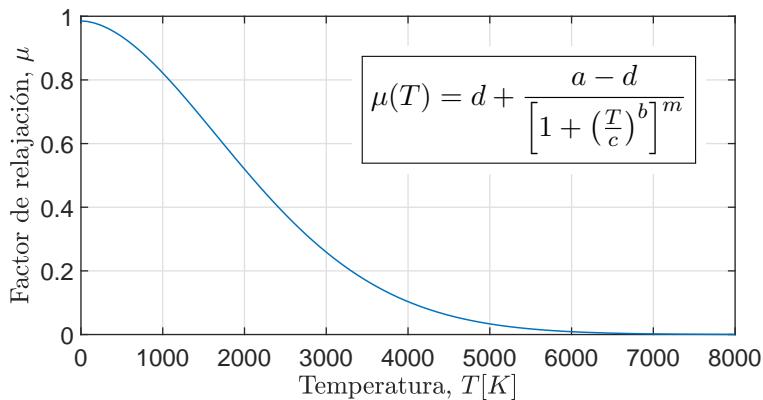


FIGURA 3.2: Factor de relajación $\mu(T)$ empleado en el esquema iterativo del cálculo de combustión incompleta (CI). Curva logística de 5 parámetros (a, b, c, d, m).

Se consideró utilizar este factor de relajación para evitar que la solución explote debido a la alta disociación del oxígeno diatómico a elevadas temperaturas, ya que

el orden de magnitud del número de moles N_{O_2} es muy reducido, dando lugar a inestabilidades en el esquema debido a que en las ecuaciones de equilibrio químico, las especies minoritarias dependen de manera inversamente proporcional a su valor. Consecuentemente, se tiene soluciones espurias. De este modo se estabilizó el esquema numérico, permitiendo extender ligeramente el rango de convergencia.

En el apartado 2.2.3 se obtuvo el sistema de ecuaciones necesario para resolver mediante un esquema iterativo el problema de equilibrio químico con combustión incompleta. La estimación inicial (semilla) necesaria $\mathbf{x}^{(0)}$ viene dada por la solución del problema de equilibrio en combustión completa, es decir,

$$\mathbf{x}^{(0)} = \begin{cases} N_{\text{CO}_2}^{(0)} & = N_{\text{CO}_2}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{CO}}^{(0)} & = N_{\text{CO}}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} & = N_{\text{H}_2\text{O}}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{H}_2}^{(0)} & = N_{\text{H}_2}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{O}_2}^{(0)} & = N_{\text{O}_2}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{N}_2}^{(0)} & = N_{\text{N}_2}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{He}}^{(0)} & = N_{\text{He}}|_{\text{CC}}, \\ N_{\text{Ar}}^{(0)} & = N_{\text{Ar}}|_{\text{CC}}, \\ \mathbf{N}_{\text{minor}}^{(0)} & = 0. \end{cases} \quad (3.9)$$

Al número de moles N_{O_2} se le aplica una corrección inicial (véase ecuación (2.87))

$$N_{\text{O}_2}^{(0)} = N_{\text{O}_2}|_{\text{CC}} + \left(\frac{N_P^{(0)}}{(p/p^\circ)} \right)^{1/3} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{(0)} K_p^{II}(T) + N_{\text{CO}_2}^{(0)} K_p^I(T)}{2} \right)^{2/3}, \quad (3.10)$$

donde las constantes de equilibrio $K_p^I(T)$ y $K_p^{II}(T)$ se obtienen de la ecuación (2.39) a partir de la función de Gibbs de estado estándar ΔG° . Este cálculo se realiza una única vez en función a los valores obtenidos en combustión completa. Consecuentemente, el número de moles totales de productos N_P debe actualizarse

$$N_P^{(0)} = N_P^{(0)} + \left(N_{\text{O}_2}^{(0)} - N_{\text{O}_2}|_{\text{CC}} \right), \quad (3.11)$$

Según el factor de equivalencia (ϕ) se emplean diferentes algoritmos de acuerdo a los sistemas de ecuaciones obtenidos (véase la tabla 2.2 a modo de resumen). Con el objetivo de reducir el número de términos, se define la variable ζ que es función del problema seleccionado, siendo a presión constante

$$\zeta_p = \frac{N_P}{p_P}, \quad (3.12)$$

y a volumen constante

$$\zeta_v = \frac{v_P}{RT_P}. \quad (3.13)$$

Nótese, que corresponde a uno de los términos de las constantes de equilibrio y equilibrio modificado, $K_p(T)$ y $K'_p(T)$, respectivamente. Adicionalmente, se denota el vector de constantes $\alpha, \beta, \gamma, \omega$ de dimensión $L = M - 8$, que corresponde con el

número de moles asociado a cada molécula de la especie minoritaria del modo

$$\text{Especie minoritaria } j \implies C_{\alpha_j} H_{\beta_j} O_{\gamma_j} N_{\omega_j}, \quad j = 1, 2, \dots, L. \quad (3.14)$$

Algoritmo combustión incompleta mezcla pobre y estequiométrica $\phi \leq 1$

1. Estimación inicial $x^{(0)}$ derivada del cálculo de combustión completa.
2. Cálculos previos comunes:
 - factor de relajación $\mu(T)$ dada por la ecuación (3.8),
 - constante ζ dada por la ecuación (3.12) (presión constante) ó (3.13) (volumen constante),
 - composición elemental de las L especies minoritarias del modo dado por la ecuación (3.14), obteniendo los vectores de constantes $\alpha, \beta, \gamma, \omega$.
3. Cálculos previos adicionales:
 - variación de los coeficientes estequiométrico $\Delta\nu_j^{III}$ de las L especies minoritarias, dada por la ecuación (2.80),
 - L funciones de Gibbs de estado estándar $(\Delta G_j^\circ(T))^{III}$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.38),
 - L constante de equilibrio $K_{P_j}(T)^{III}$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.78).
4. Bucle iterativo, (3.15) a (3.36) hasta alcanzar convergencia:

$$N_P^{(k+1)} = N_P^{(k)} \quad (3.15)$$

$$N_{CO}^{(k+1)} = \frac{N_{CO_2}^{(k)}}{\left(N_{O_2}^{(k)}\right)^{1/2}} K_p^I \sqrt{\zeta}, \quad (3.16)$$

$$N_{CO}^{(k+1)} = N_{CO}^{(k)} + \mu \left(N_{CO}^{(k+1)} - N_{CO}^{(k)} \right), \quad \forall N_{CO}^{(k)} \neq 0, \quad (3.17)$$

$$N_{H_2}^{(k+1)} = \frac{N_{H_2O}^{(k)}}{\left(N_{O_2}^{(k)}\right)^{1/2}} K_p^{II} \sqrt{\zeta}, \quad (3.18)$$

$$N_{H_2}^{(k+1)} = N_{H_2}^{(k)} + \mu \left(N_{H_2}^{(k+1)} - N_{H_2}^{(k)} \right), \quad \forall N_{H_2}^{(k)} \neq 0, \quad (3.19)$$

$$N_j^{(k+1)} = \frac{\left(N_{CO_2}^{(k)}\right)^{\alpha_j} \left(N_{O_2}^{(k)}\right)^{\gamma_j/2 - \alpha_j - \beta_j/4}}{\left(N_{H_2O}^{(k)}\right)^{-\beta_j/2} \left(N_{N_2}^{(k)}\right)^{-\omega_j/2}} K_{p,j}^{III} \overbrace{\zeta^{1 - \frac{\beta_j + 2(\gamma_j + \omega_j)}{4}}}^{\Delta\nu_j^{III}}, \quad (3.20)$$

$$N_j^{(k+1)} = N_j^{(k)} + \mu \left(N_j^{(k+1)} - N_j^{(k)} \right), \quad \forall N_j^{(k)} \neq 0, \quad (3.21)$$

$$N_{CO_2}^{(k+1)} = N_{CO_2}^{(k)} - N_{CO}^{(k+1)} - \sum_{j=1}^L x_j N_j^{(k+1)} = N_{CO_2}^{(k)} - \sum_{i=1}^M x_i N_i^{(k+1)}, \quad (3.22)$$

$$N_{CO_2}^{(k+1)} = N_{CO_2}^{(k)} + \mu \left(N_{CO_2}^{(k+1)} - N_{CO_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 K, \quad (3.23)$$

$$N_{CO_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{CO_2}^{(k)}, \quad \forall N_{CO_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.24)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} - N_{\text{H}_2}^{(k+1)} - \sum_{j=1}^L x_j N_j^{(k+1)} = N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} - \sum_{i=1}^M y_i N_i^{(k+1)}, \quad (3.25)$$

$$N_{\text{H}_{20}}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} - N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.26)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} < 0, \quad (3.27)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = N_{\text{O}_2}^{(k)} + N_{\text{CO}}^{(k)} + \frac{1}{2} \left[N_{\text{CO}}^{(k)} + N_{\text{H}_2}^{(k)} \right] - \sum_{i=1}^M N_i^{(k+1)} \left(x_i + \frac{y_j}{4} - \frac{z_j}{2} \right), \quad (3.28)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = N_{\text{O}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - N_{\text{O}_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.29)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{O}_2}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{O}_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.30)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \quad (3.31)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{N}_2}^{(k+1)} - N_{\text{N}_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.32)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{N}_2}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{N}_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.33)$$

$$N_P^{(k+1)} = \sum_{i=1}^M N_i^{(k+1)} \left(1 - swt_i^{(k+1)} \right), \quad (3.34)$$

con criterio de parada

$$\left| \frac{\Delta N_P^{(k+1)}}{N_P^{(k+1)}} \right| < \epsilon_N, \quad (3.35)$$

siendo

$$\begin{aligned} \Delta N_P^{(k+1)} = & \left\| N_P^{(k+1)} - N_P^{(k)}, x - \sum_{i=1}^M x_i N_i^{(k+1)}, y - \sum_{i=1}^M y_i N_i^{(k+1)}, \right. \\ & \left. z - \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)}, a - \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \right\|_\infty. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Nótese, que las ecuaciones (3.21), (3.23), (3.24), (3.26), (3.27), (3.29), (3.30), (3.32) y (3.33) tienen impuesta una condición. La primera relaja la solución obtenida para temperaturas mayores a 3000 K y la segunda restringe a que el número de moles de las especies sea estrictamente mayor que 0. El objetivo es evadir las inestabilidades numéricas en el esquema.

Algoritmo combustión incompleta mezcla rica $\phi > 1$, genérico

1. Pasos comunes 1 y 2.
2. Cálculos previos adicionales:

- variación de los coeficientes estequiométrico $\Delta\nu_j^V$ de las L especies minoritarias, dada por la ecuación (2.103),
- $1 + L$ funciones de Gibbs de estado estándar $(\Delta G^\circ(T))^IV$ y $(\Delta G_j^\circ(T))^V$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.38),
- L constante de equilibrio $K_{P_j}(T)^V$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.101).

- constante de equilibrio $K_{P_j}(T)^{IV}$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.55).

3. Bucle iterativo, (3.37) a (3.58) hasta alcanzar convergencia:

$$N_P^{(k+1)} = N_P^{(k)} \quad (3.37)$$

$$N_j^{(k+1)} = \frac{\left(N_{\text{CO}_2}^{(k)}\right)^{\gamma_j - \alpha_j - \beta_j/2} \left(N_{\text{CO}}^{(k)}\right)^{2\alpha_j - \gamma_j + \beta_j/2}}{\left(N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)}\right)^{-\beta_j/2} \left(N_{\text{N}_2}^{(k)}\right)^{-\omega_j/2}} K_{p,j}^V \zeta^{1 - \alpha_j - \frac{\beta_j + \omega_j}{2}}, \quad (3.38)$$

$$N_j^{(k+1)} = N_j^{(k)} + \mu \left(N_j^{(k+1)} - N_j^{(k)} \right), \quad \forall N_j^{(k)} \neq 0, \quad (3.39)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = \left(\frac{N_{\text{CO}_2}^{(k)}}{N_{\text{CO}}^{(k)}} K_p^I \right)^2 \zeta, \quad (3.40)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = N_{\text{O}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - N_{\text{O}_2}^{(k)} \right), \quad \forall N_{\text{O}_2}^{(k)} \neq 0, \quad (3.41)$$

- Cálculo de las constantes $A^{(k+1)}, B^{(k+1)}, C^{(k+1)}$ y $D^{(k+1)}$ dadas por las ecuaciones (2.92) a (2.95).
- Actualización de los valores de las especies mayoritarias $N_{\text{CO}_2}^{(k)}, N_{\text{CO}}^{(k)}, N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)}, N_{\text{H}_2}^{(k)}$ y $N_{\text{N}_2}^{(k)}$.
- $N_{\text{CO}}^{(k+1)} \rightarrow$ ecuación (2.96).

$$N_{\text{H}_2}^{(k+1)} = C^{(k+1)} - N_{\text{CO}}^{(k+1)}, \quad (3.42)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = D^{(k+1)} + N_{\text{CO}}^{(k+1)}, \quad (3.43)$$

$$N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} = A^{(k+1)} - N_{\text{CO}}^{(k+1)}, \quad (3.44)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \quad (3.45)$$

$$N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} = N_{\text{CO}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} - N_{\text{CO}_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.46)$$

$$N_{\text{CO}}^{(k+1)} = N_{\text{CO}}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{CO}}^{(k+1)} - N_{\text{CO}}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.47)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} - N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.48)$$

$$N_{\text{H}_2}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{H}_2}^{(k+1)} - N_{\text{H}_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.49)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{N}_2}^{(k+1)} - N_{\text{N}_2}^{(k)} \right), \quad \forall T > 3000 \text{ K}, \quad (3.50)$$

$$N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{CO}_2}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.51)$$

$$N_{\text{CO}}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{CO}}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{CO}}^{(k+1)} < 0, \quad (3.52)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} < 0, \quad (3.53)$$

$$N_{\text{H}_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{H}_2}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{H}_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.54)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = 0,75 N_{\text{N}_2}^{(k)}, \quad \forall N_{\text{N}_2}^{(k+1)} < 0, \quad (3.55)$$

$$N_P^{(k+1)} = \sum_{i=1}^M N_i^{(k+1)} \left(1 - swt_i^{(k+1)} \right), \quad (3.56)$$

con criterio de parada

$$\left| \frac{\Delta N_P^{(k+1)}}{N_P^{(k+1)}} \right| < \epsilon_N, \quad (3.57)$$

siendo

$$\begin{aligned} \Delta N_P^{(k+1)} = & \left\| N_P^{(k+1)} - N_P^{(k)}, x - \sum_{i=1}^M x_i N_i^{(k+1)}, y - \sum_{i=1}^M y_i N_i^{(k+1)}, \right. \\ & \left. z - \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)}, a - \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \right\|_\infty. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Algoritmo combustión incompleta mezcla rica $\phi > 1$, sin carbonos

1. Pasos comunes 1 y 2.

2. Cálculos previos adicionales:

- variación de los coeficientes estequiométrico $\Delta\nu_j^{VI}$ de las L especies minoritarias, dada por la ecuación (2.108),
- L funciones de Gibbs de estado estándar $(\Delta G_j^\circ(T))^{VI}$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.38),
- L constante de equilibrio $K_{P_j}(T)^{VI}$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.106).

3. Bucle iterativo, (3.59) a (3.69) hasta alcanzar convergencia:

$$N_P^{(k+1)} = N_P^{(k)} \quad (3.59)$$

$$N_j^{(k+1)} = \frac{\left(N_{\text{CO}_2}^{(k)} \right)^{\alpha_j} \left(N_{\text{H}_2}^{(k)} \right)^{\beta_j/2 - \gamma_j + 2\alpha_j}}{\left(N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} \right)^{-\gamma_j + 2\alpha_j} \left(N_{\text{N}_2}^{(k)} \right)^{-\omega_j/2}} K_{p,j}^{VI} \zeta^{\overbrace{1 - \alpha_j - \frac{\beta_j + \omega_j}{2}}^{\Delta\nu_j^{VI}}}, \quad (3.60)$$

$$N_j^{(k+1)} = N_j^{(k)} + \mu \left(N_j^{(k+1)} - N_j^{(k)} \right), \quad \forall N_j^{(k)} \neq 0, \quad (3.61)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)}}{N_{\text{H}_2}^{(k)}} K_p^I I \right)^2 \zeta, \quad (3.62)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = N_{\text{O}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - N_{\text{O}_2}^{(k)} \right), \quad \forall N_{\text{O}_2}^{(k)} \neq 0, \quad (3.63)$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} - 2 \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)} \right), \quad (3.64)$$

$$N_{\text{H}_2}^{(k+1)} = N_{\text{H}_2}^{(k)} + 2 \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)} - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^M y_i N_i^{(k+1)} \right), \quad (3.65)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \quad (3.66)$$

$$N_P^{(k+1)} = \sum_{i=1}^M N_i^{(k+1)} \left(1 - swt_i^{(k+1)} \right), \quad (3.67)$$

con criterio de parada

$$\left| \frac{\Delta N_P^{(k+1)}}{N_P^{(k+1)}} \right| < \epsilon_N, \quad (3.68)$$

siendo

$$\Delta N_P^{(k+1)} = \left\| N_P^{(k+1)} - N_P^{(k)} \right\|_\infty. \quad (3.69)$$

Algoritmo combustión incompleta mezcla rica $\phi > 1$, sin hidrógenos

1. Pasos comunes 1 y 2.

2. Cálculos previos adicionales:

- variación de los coeficientes estequiométrico $\Delta\nu_j^V$ de las L especies minoritarias, dada por la ecuación (2.103),
- L funciones de Gibbs de estado estándar $(\Delta G_j^\circ(T))^V$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.38),
- L constante de equilibrio $K_{P_j}(T)^V$ evaluada a la temperatura T , dada por la ecuación (2.101).

3. Bucle iterativo, (3.70) a (3.80) hasta alcanzar convergencia:

$$N_P^{(k+1)} = N_P^{(k)} \quad (3.70)$$

$$N_j^{(k+1)} = \frac{\left(N_{\text{CO}_2}^{(k)} \right)^{\gamma_j - \alpha_j - \beta_j/2} \left(N_{\text{CO}}^{(k)} \right)^{2\alpha_j - \gamma_j + \beta_j/2} K_{p,j}^V \zeta^{\overbrace{1 - \alpha_j - \frac{\beta_j + \omega_j}{2}}^{\Delta\nu_j^V}}}{\left(N_{\text{H}_2\text{O}}^{(k)} \right)^{-\beta_j/2} \left(N_{\text{N}_2}^{(k)} \right)^{-\omega_j/2}}, \quad (3.71)$$

$$N_j^{(k+1)} = N_j^{(k)} + \mu \left(N_j^{(k+1)} - N_j^{(k)} \right), \quad \forall N_j^{(k)} \neq 0, \quad (3.72)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = \left(\frac{N_{\text{CO}_2}^{(k)}}{N_{\text{CO}}^{(k)}} K_p^I \right)^2 \zeta, \quad (3.73)$$

$$N_{\text{O}_2}^{(k+1)} = N_{\text{O}_2}^{(k)} + \mu \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - N_{\text{O}_2}^{(k)} \right), \quad \forall N_{\text{O}_2}^{(k)} \neq 0, \quad (3.74)$$

$$N_{\text{CO}_2}^{(k+1)} = N_{\text{CO}_2}^{(k)} - 2 \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - \frac{3}{2} \sum_{i=1}^M x_i N_i^{(k+1)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)} \right), \quad (3.75)$$

$$N_{\text{CO}}^{(k+1)} = N_{\text{CO}}^{(k)} + 2 \left(N_{\text{O}_2}^{(k+1)} - \sum_{i=1}^M x_i N_i^{(k+1)} + \sum_{i=1}^M z_i N_i^{(k+1)} \right), \quad (3.76)$$

$$N_{\text{N}_2}^{(k+1)} = N_{\text{N}_2}^{(k)} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M a_i N_i^{(k+1)} \quad (3.77)$$

$$N_P^{(k+1)} = \sum_{i=1}^M N_i^{(k+1)} \left(1 - swt_i^{(k+1)} \right), \quad (3.78)$$

con criterio de parada

$$\left| \frac{\Delta N_P^{(k+1)}}{N_P^{(k+1)}} \right| < \epsilon_N, \quad (3.79)$$

siendo

$$\Delta N_P^{(k+1)} = \left\| N_P^{(k+1)} - N_P^{(k)} \right\|_{\infty}. \quad (3.80)$$

3.2.4. Resolución numérica TP y TV

En los problemas de equilibrio químico a temperatura constante (TP y TV) al no ser necesario iterar en temperatura para evaluar las propiedades de estado en ésta, el algoritmo coincide con el de combustión completa e incompleta, dependiendo del tipo de combustión seleccionada.

3.2.5. Resolución numérica HP

Para los problemas de equilibrio de los que no se conoce la temperatura T es necesario iterar en temperatura para poder evaluar las propiedades de estado. El esquema de resolución utilizado es el método de Newton-Raphson unidimensional con control de paso controlado [7], que se define

$$\begin{cases} x^{(0)}, \text{ dado,} \\ x^{(i+1)} = x^{(i)} - \mu_N(x^{(i)}) \frac{f(x^{(i)})}{f'(x^{(i)})}, \end{cases} \quad (3.81)$$

donde f' denota la derivada de la función $f(x)$ y $\mu_N(x^{(i)})$ es el factor de relajación o paso del esquema iterativo Newton-Raphson, varía en cada iteración y es función de la temperatura y del problema de equilibrio químico especificado. Considerando como variable la temperatura T , para aproximar $f(T)$ sobre cierta temperatura T_a se realiza una expansión en series de Taylor de la función objetivo, en este caso, $f(T) = H_P(T) - H_R(T_R)$. Por definición

$$f(T) = f(T_a) + f'(T_a)(T - T_a) + \dots + \frac{1}{n!} f^{(n)}(T_a)(T - T_a)^n + \dots \quad (3.82)$$

Reteniendo únicamente los dos primeros términos y centrando la serie en $T_a = 0$, se tiene

$$f(T + \delta T) = f(T) + f'(T)\delta T + \mathcal{O}(\delta T^2), \quad (3.83)$$

teniendo en cuenta que la transformación es a presión constante, resulta

$$f(T + \delta T) = H_P(T) - H_R(T_R) + C_p(T)\delta T + \mathcal{O}(\delta T^2) \approx 0, \quad (3.84)$$

donde se ha tenido en cuenta que la derivada de la entalpía con respecto a la temperatura a presión constante es

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \equiv C_p \quad (3.85)$$

y que $\frac{\partial}{\partial T} H_R(T_R) = 0$ al ser constante la temperatura. Despejando la corrección de la temperatura, se tiene

$$\delta T = -\frac{f(T)}{f'(T)} = -\frac{H_P(T) - H_R(T_R)}{C_p(T)}. \quad (3.86)$$

Por tanto la corrección de la temperatura con respecto a la iteración anterior viene dada por

$$T^{(i+1)} = T^{(i)} + \mu_N^{(i)} \delta T^{(i)}. \quad (3.87)$$

En este caso (HP)

$$\mu_N(T) = \exp \left(- \left(\frac{T - 1350}{1350} \right)^2 \right). \quad (3.88)$$

Algoritmo (función *SolveProblemHP_test.m*)

1. Especificación del problema por el usuario (datos de partida)
 - Composición reactivos: $\mathbf{R} = f(\phi, p_R, T_R, \mathbf{R}_F, \mathbf{R}_O, \mathbf{R}_I)$,
 - Tipo de combustión:
 - Combustión completa, no necesita datos adicionales.
 - Combustión incompleta, es necesario especificar una lista de especies, p.ej, O, H, OH, NO₂, CN, tantas como se consideren necesarias.
 - Presión de los productos p_P .
2. A partir de los datos especificados se calcula la composición y las propiedades de la mezcla de reactantes. Se almacena en la variable tipo estructura *strR*.
3. Estimación inicial ($i = 1$)

$$T_P^i = 2500, \quad (3.89)$$

$$\delta T^i = 1. \quad (3.90)$$

4. Resolución problema TP. Cálculo de la composición en equilibrio a una temperatura T_P^i y presión p_P . Se obtiene la variable tipo estructura *strP*.
5. Cálculo del calor añadido al sistema

$$Q^i = H_P(T_P^i) - H_R(T_R). \quad (3.91)$$

6. Cálculo de la corrección de la temperatura

$$\delta T^i = -\frac{Q^i}{C_{p_P}(T_P^i)}, \quad (3.92)$$

7. Actualización del valor de temperatura

$$T_P^{i+1} = T_P^i + \mu_N^{(i)} \delta T_P^i, \quad (3.93)$$

con

$$\text{combustión completa} \longrightarrow \mu_N = 1, \quad (3.94)$$

$$\text{combustión incompleta} \longrightarrow \mu_N^{(i)} = \exp \left(- \left(\frac{T_P^i - 1350}{1350} \right)^2 \right). \quad (3.95)$$

8. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_P^{i+1} - T_P^i| < T_{error}, \quad (3.96)$$

donde se ha considerado $T_{error} = 10^{-2}$.

9. Repetición de los puntos 4 a 8 hasta alcanzar la convergencia.
 10. Fin de la evaluación del problema.

3.2.6. Resolución numérica SP

Algoritmo (función *SolveProblemSP_test.m*)

1. Pasos 1 y 2, del mismo modo que HP.
2. Estimación inicial ($i = 1$)

$$T_P^i = 2000, \quad (3.97)$$

$$\delta T^i = 1. \quad (3.98)$$

3. Resolución problema TP. Cálculo de la composición en equilibrio a una temperatura T_P^i y presión p_P . Se obtiene la variable tipo estructura *strP*.
4. Cálculo de la variación de entropía en el sistema

$$\Delta S^i = S_P(T_P^i) - S_R(T_R). \quad (3.99)$$

5. Cálculo de la corrección de la temperatura

$$\delta T^i = -\frac{\Delta S^i}{C_{pP}(T_P^i)}, \quad (3.100)$$

6. Actualización del valor de temperatura

$$T_P^{i+1} = T_P^i + \mu_N^{(i)} \delta T_P^i. \quad (3.101)$$

con

$$\mu_N^{(i)} = 0,85 \exp \left(- \left(\frac{T_P^i - 1000}{2500} \right)^2 \right). \quad (3.102)$$

7. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_P^{i+1} - T_P^i| < T_{error}, \quad (3.103)$$

donde se ha considerado $T_{error} = 10^{-2}$.

8. Repetición de los puntos 3 a 7 hasta alcanzar la convergencia.
 9. Fin de la evaluación del problema.

Algoritmo (función *SolveProblemEV_test.m*)

1. Especificación del problema por el usuario (datos de partida)

- Composición reactivos: $\mathbf{R} = f(\phi, p_R, T_R, \mathbf{R}_F, \mathbf{R}_O, \mathbf{R}_I)$,
- Tipo de combustión:
 - Combustión completa, no necesita datos adicionales.
 - Combustión incompleta, es necesario especificar una lista de especies, p.ej, O, H, OH, NO₂, CN, tantas como se consideren necesarias.
- Se impone que el volumen de los productos y de los reactivos es el mismo. Presión de los productos $p_P = p_R$.

2. A partir de los datos especificados se calcula la composición y las propiedades de la mezcla de reactantes. Se almacena en la variable tipo estructura *strR*.

3. Estimación inicial ($i = 1$)

$$T_P^i = 2500, \quad (3.104)$$

$$\delta T^i = 1. \quad (3.105)$$

4. Resolución problema TV. Cálculo de la composición en equilibrio a una temperatura T_P^i y presión p_P utilizando las constantes de equilibrio modificadas para la minimización de la energía libre de Helmholtz (ecuación (2.45)). Se obtiene \mathbf{P} .

5. Cálculo del calor añadido al sistema

$$Q^i = E_P(T_P^i) - E_R(T_R). \quad (3.106)$$

6. Cálculo de la corrección de la temperatura

$$\delta T^i = -\frac{Q^i}{C_{v_P}(T_P^i)}, \quad (3.107)$$

7. Actualización del valor de temperatura

$$T_P^{i+1} = T_P^i + \mu_N^{(i)} \delta T_P^i, \quad (3.108)$$

con $\mu_N^{(i)}$ dado por las ecuación (3.94) o (3.95), combustión completa e incompleta, respectivamente.

8. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_P^{i+1} - T_P^i| < T_{error}, \quad (3.109)$$

donde se ha considerado $T_{error} = 10^{-2}$.

9. Repetición de los puntos 4 a 8 hasta alcanzar la convergencia.

10. Fin de la evaluación del problema.

3.2.7. Resolución numérica SV

Algoritmo (función *SolveProblemSV_test.m*)

1. Pasos 1 y 2, del mismo modo que EV.

2. Estimación inicial ($i = 1$)

$$T_P^i = \frac{3}{4} \frac{v_R}{v_P} T_R, \quad (3.110)$$

$$\delta T^i = 1. \quad (3.111)$$

3. Resolución problema TP. Cálculo de la composición en equilibrio a una temperatura T_P^i y presión p_P . Se obtiene la variable tipo estructura $strP$.

4. Cálculo de la variación de entropía en el sistema

$$\Delta S^i = S_P(T_P^i) - S_R(T_R). \quad (3.112)$$

5. Cálculo de la corrección de la temperatura

$$\delta T^i = -\frac{\Delta S^i}{C_{v_P}(T_P^i)}, \quad (3.113)$$

6. Actualización del valor de temperatura

$$T_P^{i+1} = T_P^i + \mu_N^{(i)} \delta T_P^i. \quad (3.114)$$

con

$$\mu_N = 1. \quad (3.115)$$

7. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_P^{i+1} - T_P^i| < T_{error}, \quad (3.116)$$

donde se ha considerado $T_{error} = 10^{-2}$.

8. Repetición de los puntos 3 a 7 hasta alcanzar la convergencia.

9. Fin de la evaluación del problema.

3.3. Resolución numérica ondas de choque

3.3.1. Ondas de choque incidente

Para el cálculo del sistema no lineal de dos ecuaciones se ha utilizado el método de Newton-Raphson ya que está extensamente adaptado para la resolución de un conjunto de ecuaciones no lineales, donde el número de ecuaciones coincide con el número de variables a determinar [3]. Se ha seguido la metodología del paquete SD-Toolbox, véase [2][35] para más información.

Las condiciones de salto de energía y momento, ecuaciones (2.127) y (2.128) pueden ser expresadas como

$$\mathcal{H} = \left(h_2 + \frac{1}{2} w_2^2 \right) - \left(h_1 + \frac{1}{2} w_1^2 \right), \quad (3.117)$$

$$\mathcal{P} = (p_2 + \rho_2 w_2^2) - (p_1 + \rho_1 w_1^2), \quad (3.118)$$

siendo \mathcal{H} y \mathcal{P} las funciones objetivo del esquema numérico, cuya solución exacta tiene lugar cuando ambas funciones son idénticamente nulas. Se procede del mismo modo que en los problemas de equilibrio químico en los que era necesario iterar en temperatura, con la salvedad que en se va a perturbar también el volumen específico. En este caso, la expansión en serie de Taylor de primer orden sobre la solución exacta (T_2, v_2) es

$$\mathcal{H}(T, v) = \mathcal{H}(T_2, v_2) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}(T - T_2) + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial v}(v - v_2) + \mathcal{O}(\delta v)^2 + \mathcal{O}(\delta T)^2 + \mathcal{O}(\delta v \delta T), \quad (3.119)$$

$$\mathcal{P}(T, v) = \mathcal{P}(T_2, v_2) + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}(T - T_2) + \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v}(v - v_2) + \mathcal{O}(\delta v)^2 + \mathcal{O}(\delta T)^2 + \mathcal{O}(\delta v \delta T), \quad (3.120)$$

y en forma matricial

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{H} \\ \mathcal{P} \end{pmatrix}}_{\mathbf{a}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} & \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial v} \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} & \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} \end{pmatrix}}_{\mathbf{J}} \underbrace{\begin{pmatrix} \delta T \\ \delta v \end{pmatrix}}_{\mathbf{b}}, \quad (3.121)$$

donde $\delta T = T - T_2$, $\delta v = v - v_2$, \mathbf{a} es el vector residuo, \mathbf{J} es la matriz Jacobiana y \mathbf{b} el vector incógnita con las correcciones de las propiedades de estado T_2, v_2 . Esta ecuación se utiliza para calcular las correcciones $\delta T, \delta v$ sobre los valores T, v hasta una tolerancia establecida. Para poder obtener las correcciones es necesario invertir la matriz Jacobiana, teniendo que resolver en el esquema iterativo

$$\mathbf{b} = \mathbf{J}^{-1} \mathbf{a}. \quad (3.122)$$

Las componentes de la matriz Jacobiana se obtienen mediante derivadas de primer orden descentradas a la derecha

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = \frac{\mathcal{H}(T_2^i + \Delta T^i, v_2^i) - \mathcal{H}(T_2^i, v_2^i)}{\Delta T^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\mathcal{P}(T_2^i + \Delta T^i, v_2^i) - \mathcal{P}(T_2^i, v_2^i)}{\Delta T^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial v} = \frac{\mathcal{H}(T_2^i, v_2^i + \Delta v^i) - \mathcal{H}(T_2^i, v_2^i)}{\Delta v^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} = \frac{\mathcal{P}(T_2^i, v_2^i + \Delta v^i) - \mathcal{P}(T_2^i, v_2^i)}{\Delta v^i}, \end{array} \right. \quad (3.123)$$

donde se ha considerado una perturbación del sistema dada por

$$\Delta T^i = 0,02T^i, \quad \Delta v^i = 0,02v^i. \quad (3.124)$$

Nótese, que en cada iteración hay que realizar dos evaluaciones de las propiedades de estado, dos a volumen específico constante $T_2^i + \Delta T^i$ y T_2^i y otra manteniendo constante la temperatura y perturbando el volumen específico. Consecuentemente, es necesario resolver tres veces el problema de equilibrio químico TV por iteración.

Algoritmo onda de choque incidente

1. Especificación del problema por el usuario (datos de partida)
 - Composición reactivos: $\mathbf{R} = f(\phi, p_R, T_R, \mathbf{R}_F, \mathbf{R}_O, \mathbf{R}_I)$,

- Tipo de combustión:
 - Combustión completa, no necesita datos adicionales.
 - Combustión incompleta, es necesario especificar una lista de especies, p.ej, O, H, OH, NO₂, CN, tantas como se consideren necesarias.
 - Velocidad de la onda w_1 antes de originarse la discontinuidad (onda de choque).
2. A partir de los datos especificados se calcula la composición y las propiedades de la mezcla de reactantes. Se almacena en la variable tipo estructura *strR*.
3. Estimación inicial ($i = 1$)
- $$v_2^i = \frac{v_1}{5}, \quad (3.125)$$
- $$\rho_2^i = \frac{1}{v_2^i}, \quad (3.126)$$
- $$p_2^i = p_1 + \rho_1 w_1^2 \left(1 - \frac{v_2^i}{v_1} \right), \quad (3.127)$$
- $$T_2^i = T_1 \frac{p_2^i v_2^i}{p_1 v_1}. \quad (3.128)$$
4. Resolución TV, cálculo de la composición en equilibrio a temperatura T_2^i y volumen v_2^i constantes, obteniendo h_2^i, p_2^i . Seguidamente, se calcula la velocidad w_2^i dada por
- $$w_2^i = w_1 \frac{\rho_1}{\rho_2^i}. \quad (3.129)$$
5. Cálculo del residuo/error, funciones $\mathcal{H}(T_2^i, v_2^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i, v_2^i)$ dadas por las ecuaciones (3.117) y (3.118). Se obtiene el vector residuo \mathbf{a} .
6. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando la temperatura y manteniendo el volumen constante, obteniendo $\mathcal{H}(T_2^i + \Delta T^i, v_2^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i + \Delta T^i, v_2^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.117) y (3.118).
7. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando el volumen y manteniendo la temperatura constante, obteniendo $\mathcal{H}(T_2^i, v_2^i + \Delta T^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i, v_2^i + \Delta T^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.117) y (3.118).
8. Evaluación de los elementos del Jacobiano dado por la ecuación (3.123).
9. Resolución del sistema lineal dado por la ecuación (3.122), obteniendo las correcciones de la temperatura y volumen, δT_2^i y δv_2^i , respectivamente.
10. Actualización de los valores de temperatura y volumen

$$T_2^{i+1} = T_2^i + \delta T_2^i, \quad (3.130)$$

$$v_2^{i+1} = v_2^i + \delta v_2^i. \quad (3.131)$$

11. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_2^{i+1} - T_2^i| < T_{error}, \quad (3.132)$$

$$|v_2^{i+1} - v_2^i| < v_{error}. \quad (3.133)$$

donde se ha considerado $T_{error} = v_{error} = 10^{-4}$.

12. Repetición de los puntos 4 a 11 hasta alcanzar la convergencia.
13. Guardar resultados del estado 2 tras la onda de choque. Se obtiene la variable tipo estructura *strP*.
14. Fin de la evaluación del problema.

3.3.2. Ondas de choque reflejada

Para la resolución del problema de una onda de choque reflejada, son necesarias los resultados obtenidos en una onda de choque incidente. El algoritmo es muy similar al anterior, salvo que en este caso el sistema de referencia está ligado en la onda reflejada. En este caso, el vector residuo es

$$\mathcal{H}_r = h_3 - h_2 - \frac{u_2^2}{2} \left(\frac{\frac{\rho_3}{\rho_2} + 1}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1} \right), \quad (3.134)$$

$$\mathcal{P}_r = p_3 - p_2 - \frac{\rho_3 u_2^2}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1}, \quad (3.135)$$

con

$$u_2 = \sqrt{(p_2 - p_1)(v_1 - v_2)}, \quad (3.136)$$

$$U_R = \frac{u_2}{\frac{\rho_3}{\rho_2} - 1}, \quad (3.137)$$

siendo u_2 la velocidad de la partícula asociada al estado 2.

Algoritmo onda de choque reflejada

El algoritmo es prácticamente idéntico al de una onda de choque incidente. Se inicia con la solución obtenida de una onda incidente. Se tiene:

1. Cálculo onda de choque incidente, apartado 3.3.1.
2. Estimación inicial ($i = 1$)

$$u_2 = \sqrt{(p_2 - p_1)(v_1 - v_2)}, \quad (3.138)$$

$$v_3^i = \frac{v_2}{5}, \quad (3.139)$$

$$\rho_3^i = \frac{1}{v_3^i}, \quad (3.140)$$

$$p_3^i = p_2 + \rho_2 w_2^2 \left(1 - \frac{v_3^i}{v_2} \right), \quad (3.141)$$

$$T_3^i = T_2 \frac{p_3^i v_3^i}{p_2 v_2}. \quad (3.142)$$

Resolución TV, cálculo de la composición en equilibrio a temperatura T_3^i y volumen v_3^i constantes, obteniendo h_3^i, p_3^i .

3. Cálculo del residuo/error, funciones $\mathcal{H}_r(T_3^i, v_3^i)$ y $\mathcal{P}_r(T_3^i, v_3^i)$ dadas por las ecuaciones (3.134) y (3.135). Se obtiene el vector residuo **a**.

4. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando la temperatura y manteniendo el volumen constante, obteniendo $\mathcal{H}_r(T_3^i + \Delta T^i, v_2^i)$ y $\mathcal{P}_r(T_3^i + \Delta T^i, v_3^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.134) y (3.135).
5. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando el volumen y manteniendo la temperatura constante, obteniendo $\mathcal{H}_r(T_3^i, v_3^i + \Delta T^i)$ y $\mathcal{P}_r(T_3^i, v_3^i + \Delta T^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.134) y (3.135).
6. Evaluación de los elementos del Jacobiano dado por la ecuación (3.123), pero asociado al estado 3.
7. Resolución del sistema lineal dado por la ecuación (3.122), obteniendo las correcciones de la temperatura y volumen, δT_3^i y δv_3^i , respectivamente.
8. Actualización de los valores de temperatura y volumen

$$T_3^{i+1} = T_3^i + \delta T_3^i, \quad (3.143)$$

$$v_3^{i+1} = v_3^i + \delta v_3^i. \quad (3.144)$$

Resolución TV, cálculo de la composición en equilibrio a temperatura T_3^i y volumen v_3^i constantes, obteniendo h_3^i, p_3^i .

9. Cálculo de la velocidad de propagación de la onda reflejada U_R , dado por la ecuación (3.137).

10. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_3^{i+1} - T_3^i| < T_{error}, \quad (3.145)$$

$$|v_3^{i+1} - v_3^i| < v_{error}. \quad (3.146)$$

donde se ha considerado $T_{error} = v_{error} = 10^{-4}$.

11. Repetición de los puntos 3 a 10 hasta alcanzar la convergencia.
12. Guardar resultados del estado 3 tras la onda de choque. Se obtiene la variable tipo estructura *strP*.
13. Fin de la evaluación del problema.

3.3.3. Resolución numérica detonación Chapman-Jouget

En este caso el problema matricial a resolver es

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \mathcal{H} \\ \mathcal{P} \end{pmatrix}}_{\mathbf{a}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} & \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial w} \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} & \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial w} \end{pmatrix}}_{\mathbf{J}} \underbrace{\begin{pmatrix} \delta T \\ \delta w \end{pmatrix}}_{\mathbf{b}}, \quad (3.147)$$

donde $\delta w = w - w_1$. Consecuentemente,

$$\begin{cases} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} = \frac{\mathcal{H}(T_2^i + \Delta T^i, w_1^i) - \mathcal{H}(T_2^i, w_1^i)}{\Delta T^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} = \frac{\mathcal{P}(T_2^i + \Delta T^i, w_1^i) - \mathcal{P}(T_2^i, w_1^i)}{\Delta T^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial w_1} = \frac{\mathcal{H}(T_2^i, w_1^i + \Delta w_1^i) - \mathcal{H}(T_2^i, w_1^i)}{\Delta w_1^i}, \\ \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial w_1} = \frac{\mathcal{P}(T_2^i, w_1^i + \Delta w_1^i) - \mathcal{P}(T_2^i, w_1^i)}{\Delta w_1^i}, \end{cases} \quad (3.148)$$

Algoritmo detonación Chapman-Jouget

El algoritmo se compone por dos bucles. El primero corresponde con el bucle interno, y resuelve el problema obteniendo una velocidad de detonación w_1 . La segunda evaluación (bucle externo) consiste en construir una curva que contenga a los puntos evaluados, que por medio de métodos estadísticos permite encontrar el mínimo de ésta. El valor obtenido coincide con la velocidad de detonación U_{CJ} , tal y como establece la condición CJ.

Bucle interno

1. Estimación inicial ($i = 1$)

$$w_1^i = 2000, \quad (3.149)$$

$$T_2^i = 2000, \quad (3.150)$$

$$\eta^i \leftarrow \text{bucle externo} \quad (3.151)$$

donde η es la relación de los volúmenes específicos $\frac{v_2}{v_1}$.

2. Resolución TV, cálculo de la composición en equilibrio a temperatura T_2^i y volumen v_2^i constantes, obteniendo h_2^i, p_2^i . Seguidamente, se calcula la velocidad w_2^i dada por

$$w_2^i = w_1^i \frac{\rho_1}{\rho_2^i}. \quad (3.152)$$

3. Cálculo del residuo/error, funciones $\mathcal{H}(T_2^i, w_1^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i, w_1^i)$ dadas por las ecuaciones (3.117) y (3.118). Se obtiene el vector residuo \mathbf{a} .
4. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando la temperatura y manteniendo el volumen constante, obteniendo $\mathcal{H}(T_2^i + \Delta T^i, w_1^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i + \Delta T^i, w_1^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.117) y (3.118).
5. Resolución TV. Cálculo de la composición en equilibrio perturbando el volumen y manteniendo la temperatura constante, obteniendo $\mathcal{H}(T_2^i, w_1^i + \Delta T^i)$ y $\mathcal{P}(T_2^i, w_1^i + \Delta T^i)$ tras evaluar de nuevo las ecuaciones (3.117) y (3.118).
6. Evaluación de los elementos del Jacobiano dado por la ecuación (3.123).
7. Resolución del sistema lineal dado por la ecuación (3.122), obteniendo las correcciones de la temperatura y volumen, δT_2^i y δw_1^i , respectivamente.

8. Actualización de los valores de temperatura y volumen

$$T_2^{i+1} = T_2^i + \delta T_2^i, \quad (3.153)$$

$$w_1^{i+1} = w_1^i + \delta w_1^i. \quad (3.154)$$

9. Comprobación de la convergencia (criterio de parada)

$$|T_2^{i+1} - T_2^i| < T_{error}, \quad (3.155)$$

$$|w_1^{i+1} - w_1^i| < v_{error}. \quad (3.156)$$

donde se ha considerado $T_{error} = v_{error} = 10^{-3}$.

10. Repetición de los puntos 2 a 9 hasta alcanzar la convergencia.
11. Guardar resultados del estado 1 y 2. Se obtienen las variables tipo estructura *strR* y *strP*.
12. Fin de la evaluación del problema.

Bucle externo

1. Especificación del problema por el usuario (datos de partida)
 - Composición reactivos: $\mathbf{R} = f(\phi, p_R, T_R, \mathbf{R}_F, \mathbf{R}_O, \mathbf{R}_I)$,
 - Tipo de combustión:
 - Combustión completa, no necesita datos adicionales.
 - Combustión incompleta, es necesario especificar una lista de especies, p.ej, O, H, OH, NO₂, CN, tantas como se consideren necesarias.
2. A partir de los datos especificados se calcula la composición y las propiedades de la mezcla de reactantes. Se almacena en la variable tipo estructura *strR*.
3. Estimación inicial ($i = 1$)

$$w_1^i = 2000, \quad (3.157)$$

$$T_2^i = 2000, \quad (3.158)$$

$$\eta_{max}^i = 1,5, \quad (3.159)$$

$$\eta_{min}^i = 2. \quad (3.160)$$

4. Se resuelve el bucle interno para cada relación de los volúmenes específicos η , dada por la expresión

$$\eta^i = \eta_{min}^i + i\Delta\eta^i. \quad (3.161)$$

donde se ha considerado $T_{error} = w_{error} = 10^{-3}$.

5. Se realiza un ajuste no lineal por el método de los mínimos cuadrados cuya curva y condición de mínimo vienen dadas por

$$y(x) = ax^2 + b + c, \quad (3.162)$$

$$x_{min} = -\frac{b}{2a}. \quad (3.163)$$

6. Se actualizan los valores para acotar el rango $[\eta_{max}^i, \eta_{min}^i]$

$$\eta_{min}^i = 0,9995 x^i, \quad (3.164)$$

$$\eta_{max}^i = 1,0005 x^i. \quad (3.165)$$

7. Repetición de los puntos 4 a 6 hasta cumplir con el criterio de parada

$$r^2 > 0,99999, \quad (3.166)$$

donde r es la razón de la curva e indica la bondad acorde a las muestras que la componen².

8. Se corrige el valor de la velocidad de detonación del modo

$$U_{CJ} = \frac{b^2}{4a} - \frac{b^2}{2a} + c. \quad (3.167)$$

El objetivo es predecir un rango superior e inferior de la curva obtenida en base a la derivada de ésta. Se utilizan límites de predicción superiores e inferiores del 95 % [2].

9. Con velocidad inicial $w_1 = U_{CJ}$ se resuelve el problema de una onda incidente, apartado 3.3.1.
10. Guardar resultados del estado 1 y 2 tras la detonación. Se obtienen las variables tipo estructura $strR$ y $strP$.
11. Fin de la evaluación del problema.

²Valores de r^2 cercanos a la unidad indican que la curva está en correlación con las muestras dadas.

Capítulo 4

Capacidades y validación

En este capítulo se exponen algunas de las capacidades de la GUI *Combustion-Toolbox* (apartado 4.1). Seguidamente, se detallan los test realizados para validar el código *Combustion-toolbox* con el objetivo de verificar que todas las rutinas estaban correctamente programadas (apartado 4.2). Por último, se muestran los tiempos de ejecución de algunas rutinas principales del código en contraste con el código original (apartado 4.3). Así mismo, se muestran también tiempos de cómputo para problemas particulares. Se anticipa, que sin la severa optimización del código sobre el código original el cálculo de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget no podría haber sido factible, debido al excesivo tiempo que requería resolver el problema del equilibrio químico intrínseco del problema.

Las rutinas acorde a la resolución de la transformación TP y TV han sido un hito en el proyecto, ya que supone el núcleo del resto de cálculos. Las validaciones se han realizado con los programas CEA (NASA) [20], CANTERA [18] junto al paquete SD-Toolbox [35] y GASEQ [33]. Se exponen únicamente los casos TP, HP, TV, SHOCKI, SHOCKR y DET, para el resto de validaciones véase el anexo B. Se anticipa que el máximo error relativo cometido acorde al programa CEA (NASA) en el cálculo de las propiedades de estado oscila entre un 0.01 % al 4 %. Pese a ser necesaria la validación de resultados en un mayor rango de situaciones, los resultados obtenidos clarifican la bondad del programa *Combustion-Toolbox*.

4.1. GUI - Combustion-Toolbox

Uno de los objetivos del trabajo era encapsular la resolución de todos los problemas descritos en el apartado 2.3 en una interfaz gráfica de usuario (GUI). La herramienta (de código libre) desarrollada aúna las bondades (sencillez y claridad) que otorga el disponer de un entorno ameno al usuario (estudiante/investigador) junto a la celeridad en el cálculo de parámetros de interés. *Combustion-Toolbox* es un proyecto joven y sigue en constante desarrollo con el objetivo de adaptarse a las necesidades docentes y de investigación exigidas. En el anexo A se expone en detalle todo lo relacionado con la GUI y el código plano de *Combustion-Toolbox*.

En la figura 4.1 se muestra el entorno principal de trabajo (panel principal) de la GUI creada. Se observan tres paneles principales. De izquierda a derecha se tiene:

- *Results*: diagrama en árbol donde se almacenan todos los resultados de los problemas resueltos. Al seleccionar uno u otro se actualizan los valores en el entorno acorde a éste. Los nombres de los nodos del árbol son modificables.
- *Settings*: panel donde se detallan gran parte de las especificaciones del problema:

- *Problem type*: selección de uno de los 9 problemas disponibles.
- *Reactants*: selección de los reactantes que componen la mezcla¹, ya sea mediante el número de moles o mediante la fracción molar.
- *Reaction*: selección del tipo de combustión (completa o incompleta).
- *Phi*: especificación de la relación de equivalencia de la mezcla de gases frescos. Permite dos tipos de entrada:
 - Unitaria. Se introduce el valor deseado directamente.
 - Rango. Se introduce del modo [%f1:%f2:%f3], siendo %f1, %f2, %f3 los valores deseados inicial, paso y final, respectivamente. En la figura 4.2 se observa un caso de ejemplo. Una vez finalizado el cálculo de todos los casos, se inicia automáticamente una subrutina que muestra representa la variación de la composición de los productos de la reacción frente a la relación de equivalencia de los gases frescos ϕ . En la figura 4.3 se muestra un ejemplo para el caso de una detonación CJ (DET).
- *Products*: se indica la composición de los productos obtenida tras alcanzar el equilibrio químico.
- *Calculate*: ejecuta el cálculo para la configuración indicada.
- *Clear*: se borran los datos almacenados en el diagrama en árbol.
- *Output*: se muestran parámetros de interés de los reactantes y de los productos.

En la figura 4.2 se muestra una extensión del panel de configuración (en desarrollo). Actualmente, sólo permite la selección de las especies minoritarias de la base de datos de la NASA de Gordon y McBride (2002). Son muchas las características que van a ser incorporadas tanto en la GUI como en el código plano. En el anexo A.9, se detalla la línea de desarrollo.

4.2. Validación

En esta sección se exponen los resultados de los casos mencionados. Únicamente se compara la composición de los productos en los casos TP y DET. El motivo de esta decisión radica en que la composición se obtiene resolviendo el problema de equilibrio químico a temperatura y presión constantes, ya sea dada por la transformación (casos temperatura dada, TP o TV) o impuesta de manera iterativa hasta cumplir con la condición exigida (resto de casos). Por tanto, una vez validado el caso TP quedan validados el resto. Adicionalmente, se añade el caso DET como justificación del criterio (en el anexo B se muestran otros test realizados). En los problemas de equilibrio químico resueltos se tienen en consideración 165 especies. En los casos de ondas de choque y detonación 20 y 39, respectivamente.

¹ Actualmente, debido al tiempo disponible para el trabajo hay muy pocos casos permitidos, en las próximas semanas serán incorporados distintos casos de interés llegando a permitir la selección a placer por el usuario (próximamente).

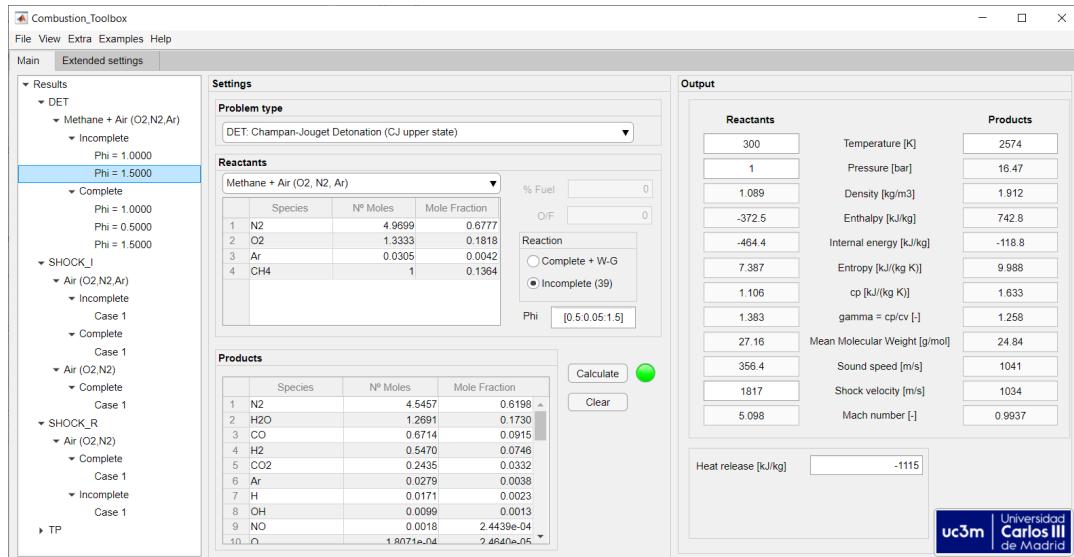


FIGURA 4.1: Vista del panel principal de la GUI *Combustion-Toolbox* tras varios cálculos.

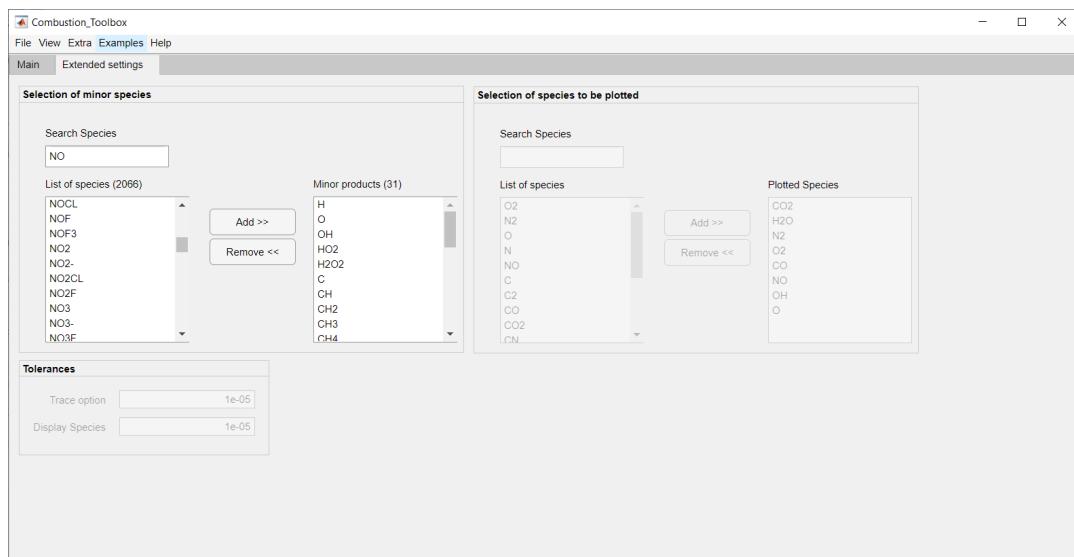


FIGURA 4.2: Vista del panel de configuración de la GUI *Combustion-Toolbox* (en desarrollo).

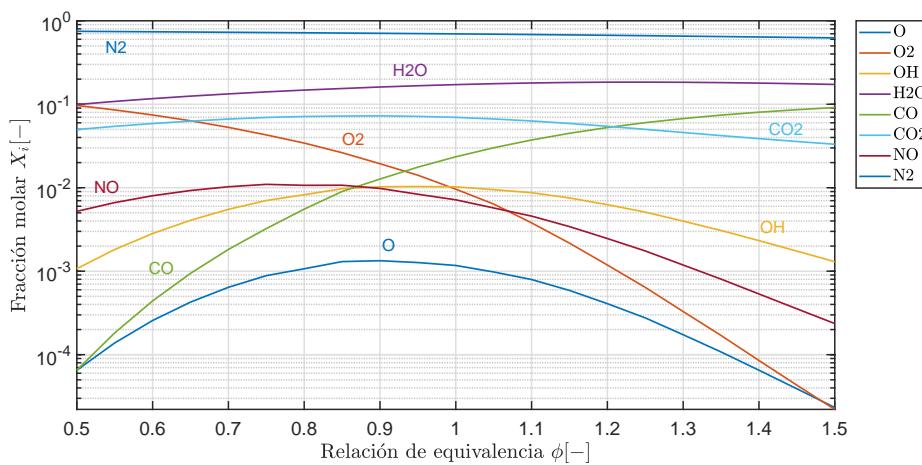


FIGURA 4.3: Variación de la composición de los productos (X_i) frente a la relación de equivalencia de los gases frescos (ϕ) para una detonación CJ con reacción $\text{CH}_4 + \frac{2}{\phi} (\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons$ Productos, combustión incompleta y $\phi \in [0,5, 1,5]$. Cálculo realizado en la GUI considerando 39 especies en la mezcla.

Validaciones:

1. Se compara la composición de los productos en los casos TP y DET: se muestran cuatro figuras (C, H, O, N) con las concentraciones de las especies químicas mayoritarias ($X_i > 10^{-5}$). Dado el número de especies para no saturar una misma figura, cada especie se muestra acorde a la primera letra de su formulación química.
2. Se comparan las propiedades no fijadas (todos los casos): temperatura, presión, densidad, entalpía, entropía e energía interna².
3. Adicionalmente, en el caso de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget se compara la velocidad onda incidente (caso SHOCKI), reflejada (caso SHOCKR) y la velocidad de detonación (caso DET).

Todos los casos validados tienen en cuenta la disociación de especies (combustión incompleta). Todos los problemas excepto las ondas de choque incidente y reflejada se distinguen en función al dosado del modo XY1,XY2 y XY3, siendo X e Y la primera y segunda letra del problema a resolver.

4.2.1. Estimación del error

El error se ha calculado a partir de la siguiente expresión

$$\text{Error [\%]} = \max \left(\frac{\text{norm}(\mathbf{x} - \mathbf{y})}{\text{norm}(\mathbf{x})} \right) \cdot 100, \quad (4.1)$$

donde \mathbf{x} e \mathbf{y} son la propiedades calculadas con *Combustion-Toolbox* y CEA, GASEQ o CANTERA, respectivamente, y norm es la norma euclídea. En el caso de la fracción

²Se tienen un total de seis propiedades. Dado que siempre se fijan dos de ellas, en cada problema se evalúan cuatro propiedades diferentes.

molar al evaluarse varias especies químicas en una misma figura, se indica el error máximo, dado por

$$\text{MaxError} = \max(\text{Error}). \quad (4.2)$$

4.2.2. TP: composición en equilibrio a una temperatura y presión determinada

En este primer caso, el problema a resolver es

$$\text{Casos TP} = \left\{ \begin{array}{l} \bullet \phi = [0,5, 1, 2], \\ \bullet \text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 300 \text{ K}, \\ \bullet \mathbf{T_P} = [1500 : 500 : 4500] \text{ K}, \\ \bullet p_R = p_P = 1 \text{ bar}, \end{array} \right. \quad (4.3)$$

distinguiendo en TP1, TP2 y TP3 en función del dosado (ϕ).

Fracción molar

En las figuras 4.4 a 4.6 se comparan los resultados obtenidos de los problemas dados en (4.3). El acrónimo CT representa los resultados obtenidos con *Combustion-Toolbox*. Se contrastan los resultados con los programas CEA (NASA) y CANTERA. La composición de los productos de la reacción de todas las especies mayoritarias presentan concordancia. En la figura 4.5a se observa que la fracción molar del carbono en fase gaseosa (X_C) difiere en su totalidad con el resultado obtenido del programa CEA. A pesar de ello, su peso en la mezcla es muy bajo, por lo que tendrá poco efecto en el cálculo de propiedades. Nótese, que el aumento de la temperatura fomenta la disociación de las especies químicas. Por ejemplo, en el caso pobre (DET1) se observa como las especies mayoritarias (CO_2 , H_2O , O_2 y N_2) ven reducida en varios órdenes de magnitud su fracción molar en la mezcla para temperaturas $T \sim 4000 \text{ K}$.

Propiedades

En los casos TP, las propiedades de estado a contrastar son la densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y la entropía (d), tal y como se observa en la figura 4.7. Adicionalmente, se incluyen los resultados obtenidos con GASEQ. En contraste con el programa CEA (NASA) el error máximo relativo cometido oscila entre un 0.39 % y un 3.26 %, obteniendo unos resultados notables.

4.2.3. HP: composición a temperatura adiabática y presión constante

El problema a resolver es

$$\text{Casos HP} = \left\{ \begin{array}{l} \bullet \phi = [0,5, 1, 2], \\ \bullet \text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 300 \text{ K}, \\ \bullet \mathbf{p_R} = [1 : 10^i : 10^4] \text{ bar}, \text{ con } i = 1, 2, 3, 4, \\ \bullet h_R = h_P, \end{array} \right. \quad (4.4)$$

distinguiendo en HP1, HP2 y HP3 en función del dosado (ϕ).

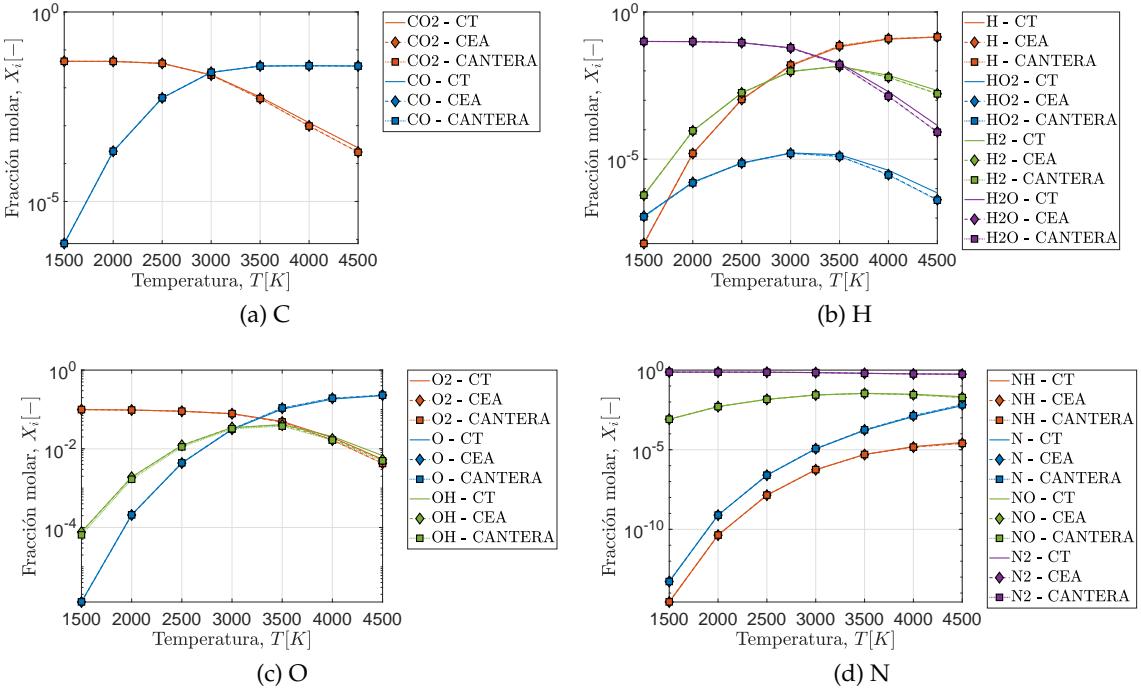


FIGURA 4.4: Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP1 (dosado pobre).

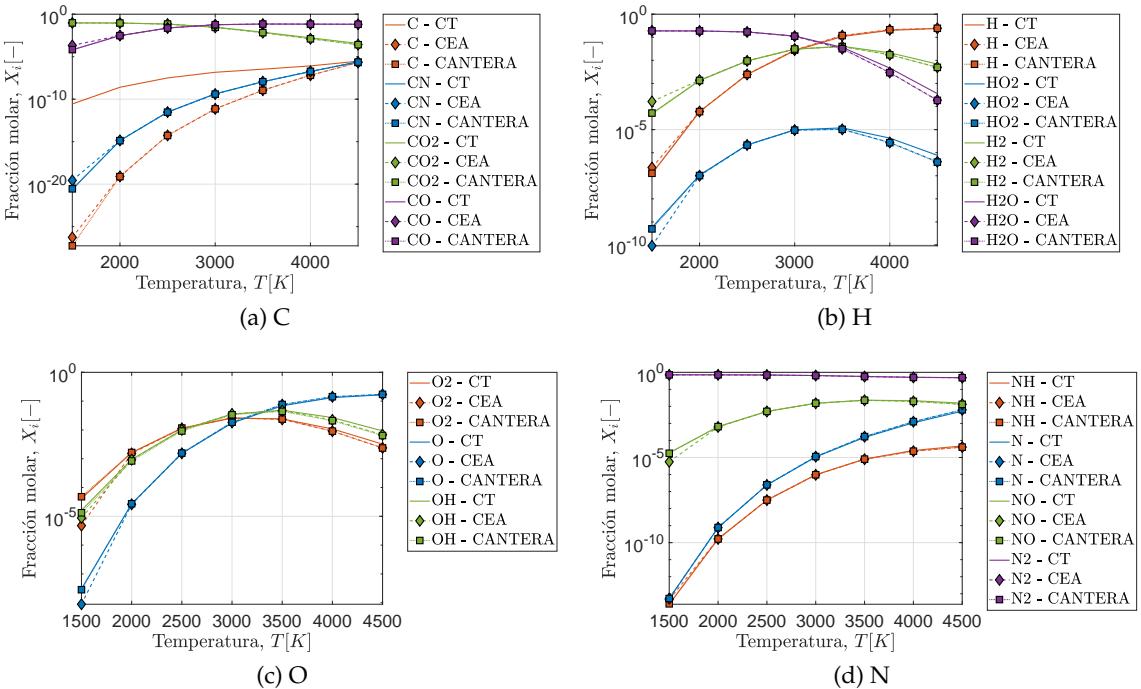


FIGURA 4.5: Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP2 (dosado estequiométrico).

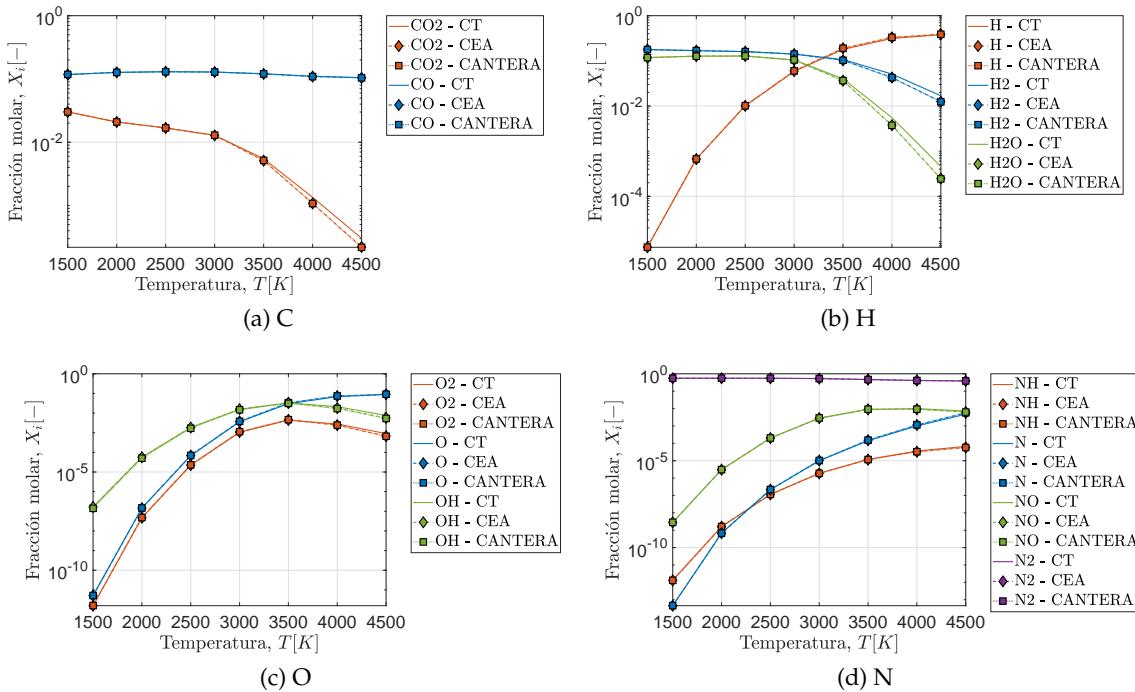


FIGURA 4.6: Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso TP3 (dosado rico).

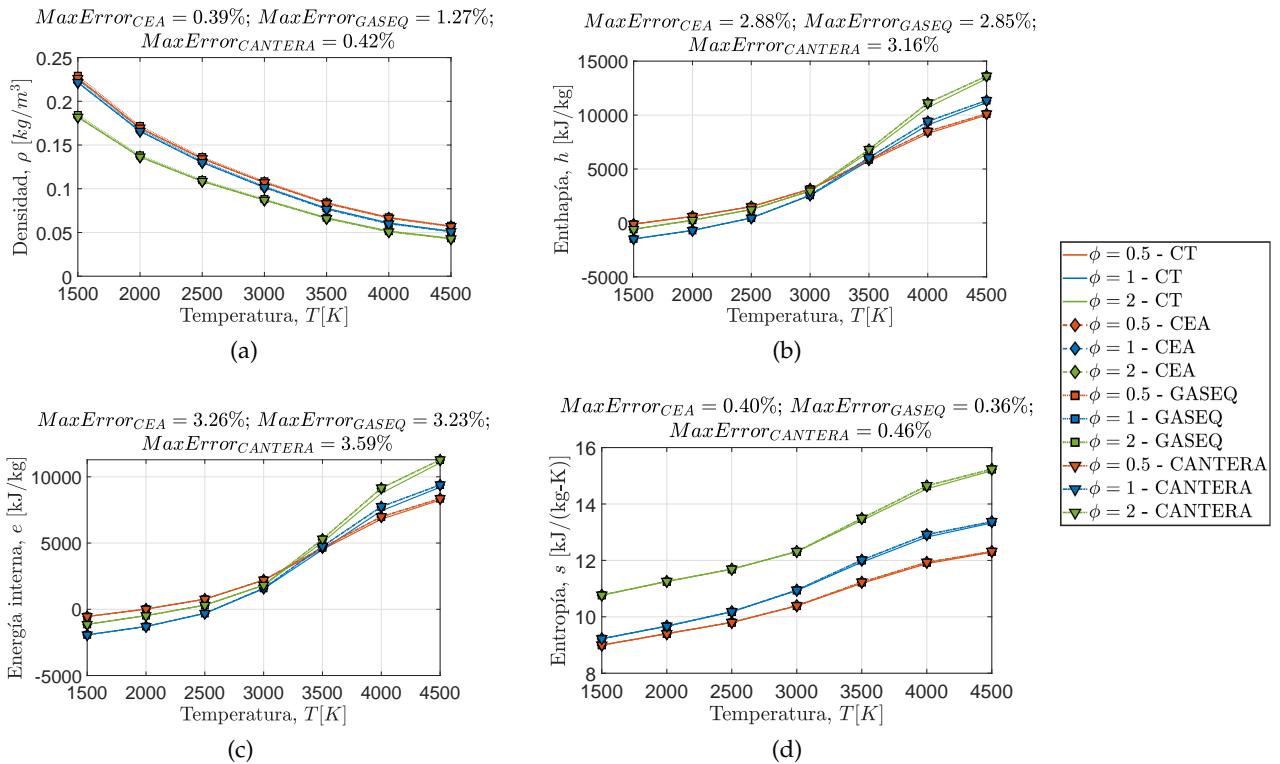


FIGURA 4.7: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos TP1 ($\phi = 0,5$), TP2 ($\phi = 1$) y TP3 ($\phi = 2$).

Propiedades

Las propiedades de estado a contrastar son la densidad (a), temperatura (b), energía interna (c) y la entropía (d), tal y como se observa en la figura 4.8. Al igual que en el caso TP, todos los resultados están en concordancia con los programas estipulados como validación principal (CEA y CANTERA), siendo el error máximo relativo cometido del 0.77 %. GASEQ presenta discrepancias en condiciones más extremas. A presiones $p \sim \mathcal{O}(10^4)$ las diferencias son notables en el cálculo de la temperatura.

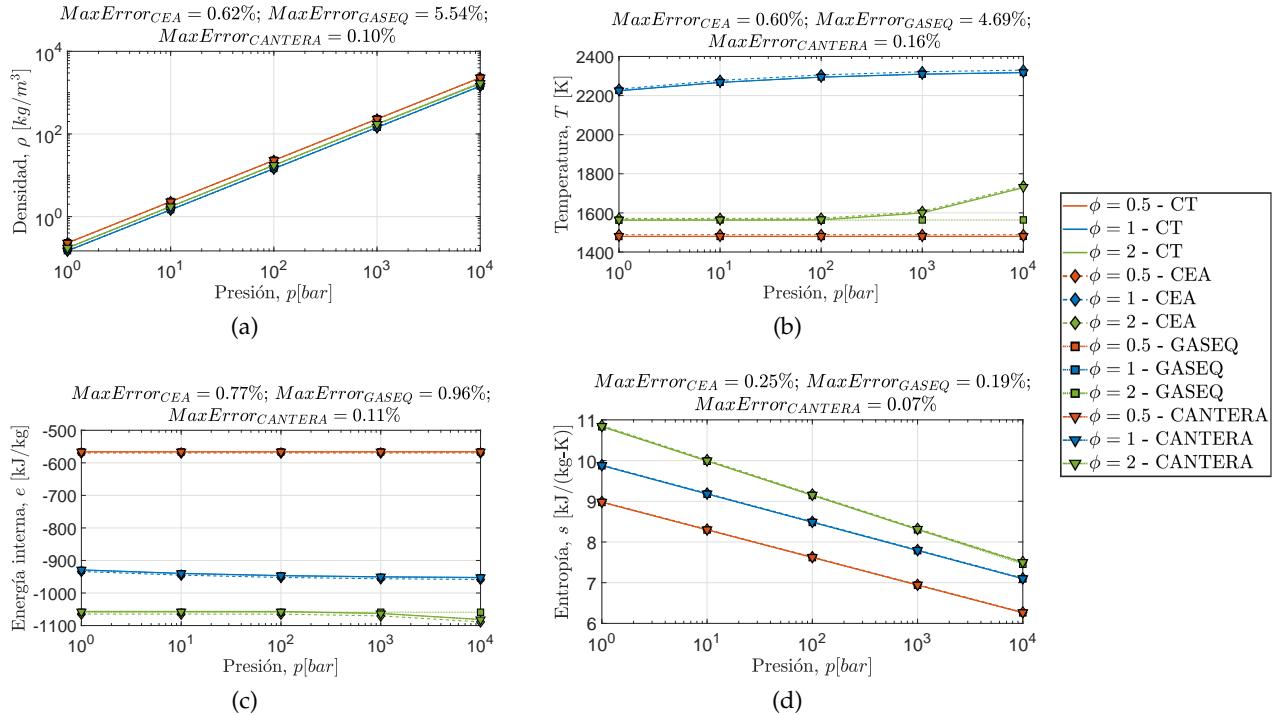


FIGURA 4.8: Propiedades: densidad (a), temperatura (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos HP1 ($\phi = 0,5$), HP2 ($\phi = 1$) y HP3 ($\phi = 2$).

4.2.4. TV: composición en equilibrio a una temperatura y volumen determinado

El problema a resolver es

$$\text{Casos TV} = \left\{ \begin{array}{l} \bullet \phi = [0,5, 1, 2], \\ \bullet \text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 300 \text{ K}, \\ \bullet \mathbf{T_P} = [1500 : 500 : 4500] \text{ K}, \\ \bullet V_R = V_P, \end{array} \right. \quad (4.5)$$

distinguiendo en TV1, TV2 y TV3 en función del dosado (ϕ).

Propiedades

El cálculo a temperatura y volumen constante (TV) no lo tiene implementado el programa CEA. Se utiliza CANTERA como primera validación, dejando como contraste el programa GASEQ. Las propiedades de estado a contrastar son la presión (a), entalpía (b), energía interna (c) y la entropía (d). En la figura 4.9 se observan discrepancias en la presión del orden del 5 % aproximadamente. El resto de resultados oscila en torno al 1 % de error.

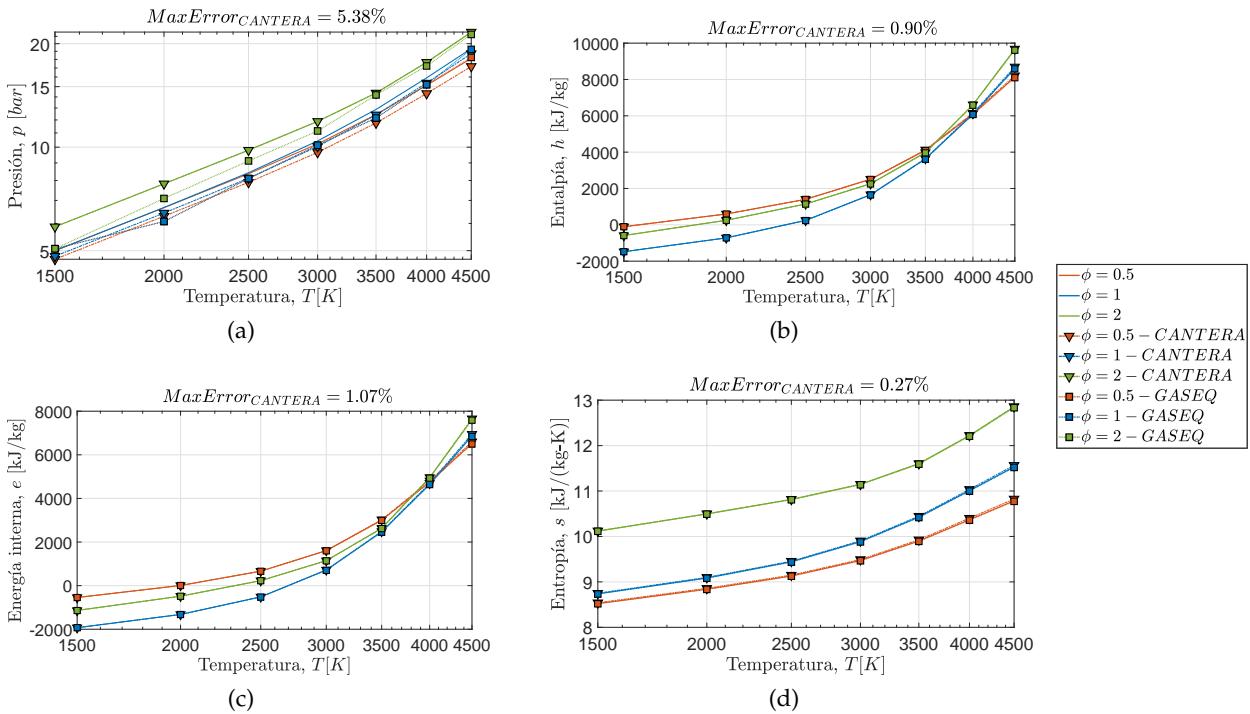


FIGURA 4.9: Propiedades: presión (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos TV1 ($\phi = 0.5$), TV2 ($\phi = 1$) y TV3 ($\phi = 2$).

4.2.5. SHOCKI y SHOCKR: onda de choque incidente y reflejada

El problema a resolver es

$$\text{Casos SHOCK} = \begin{cases} \bullet O_2 + 3,76N_2 \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 300 K, \\ \bullet p_R = 1 bar, \\ \bullet \mathbf{u}_1 = [400 : 100 : 1000] m/s, \end{cases} \quad (4.6)$$

distinguiendo en SHOCKI y SHOCKR en función del estado a calcular.

Propiedades

En el caso de ondas de choque se validan los resultados con los programas CEA (NASA) y CANTERA junto al paquete SD-Toolbox. Se muestran los resultados del programa GASEQ como contraste. En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran los resultados obtenidos para el caso de una onda incidente y reflejada, respectivamente. Todos

los resultados respecto a los programas principales de validación (CEA y CANTERA + SD-Toolbox) se solapan, siendo el error máximo cometido respecto al programa CEA del 0.06 %. GASEQ en contrapartida, presenta pequeñas discrepancias en el cálculo de la presión en las ondas de choque incidente.

4.2.6. DET: detonación Chapman-Jouget

El problema a resolver es

$$\text{Casos DET} = \begin{cases} \bullet \phi = [0,5, 1, 2], \\ \bullet \text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet \mathbf{T_R} = [300 : 300 : 2400] K, \\ \bullet p_R = 1 \text{ bar}, \end{cases} \quad (4.7)$$

distinguiendo en DET1, DET2 y DET3 en función del dosado (ϕ).

Fracción molar

Al igual que en el caso TP, se contrasta la composición de los productos una vez alcanzado el equilibrio. Se utiliza como programa de validación principal el programa CEA (NASA), dejando como contraste adicional al programa GASEQ. Todas las fracciones molares (ver figuras 4.12 a 4.14) se solapan con los datos obtenidos del programa CEA. Para un dosado pobre $\phi = 0,5$ a temperatura $T_R = 2400$ el programa no alcanzó la convergencia.

Propiedades

En las figuras 4.15 a 4.17 se presentan los resultados obtenidos tras una detonación plana de metano en aire para dosados pobre ($\phi = 0,5$), estequiométrico ($\phi = 1$) y rico ($\phi = 2$), respectivamente. Como era de esperar visto los resultados obtenidos en el cálculo de la composición, el cálculo de todos los resultados presentan una buena correlación. A excepción del cálculo de la energía interna en un dosado pobre (figura 4.15c), siendo el error del 2.18 %, el resto de parámetros oscila entre 0.06 % y 1.51 % de error máximo relativo.

4.3. Tiempo de cómputo

En esta sección se muestran algunos tiempos de ejecución del programa *Combustion Toolbox*. Se compara la rutina de inicialización y la del cálculo de combustión incompleta respecto al código original (véase tabla 4.1). Se han conseguido mejoras en los tiempos en ambos casos, en torno al 264 % y el 345 % en la inicialización del sistema. El cálculo de combustión incompleta se ha visto acelerado en un 4677.78 %. Este hecho fue vital para poder llevar a cabo la resolución de los problemas de ondas de choque y detonación CJ, debido a los reiterados cálculos del problema de equilibrio químico a volumen constante.

En la tabla 4.2 se muestran otros tiempos de ejecución, en este caso respecto al cálculo de ondas de choque y detonación. Se comparan frente al paquete SD-Toolbox el cual hace uso de CANTERA para la evaluación y resolución del problema del equilibrio químico asociado. Los tiempos de ejecución en ondas de choque son del

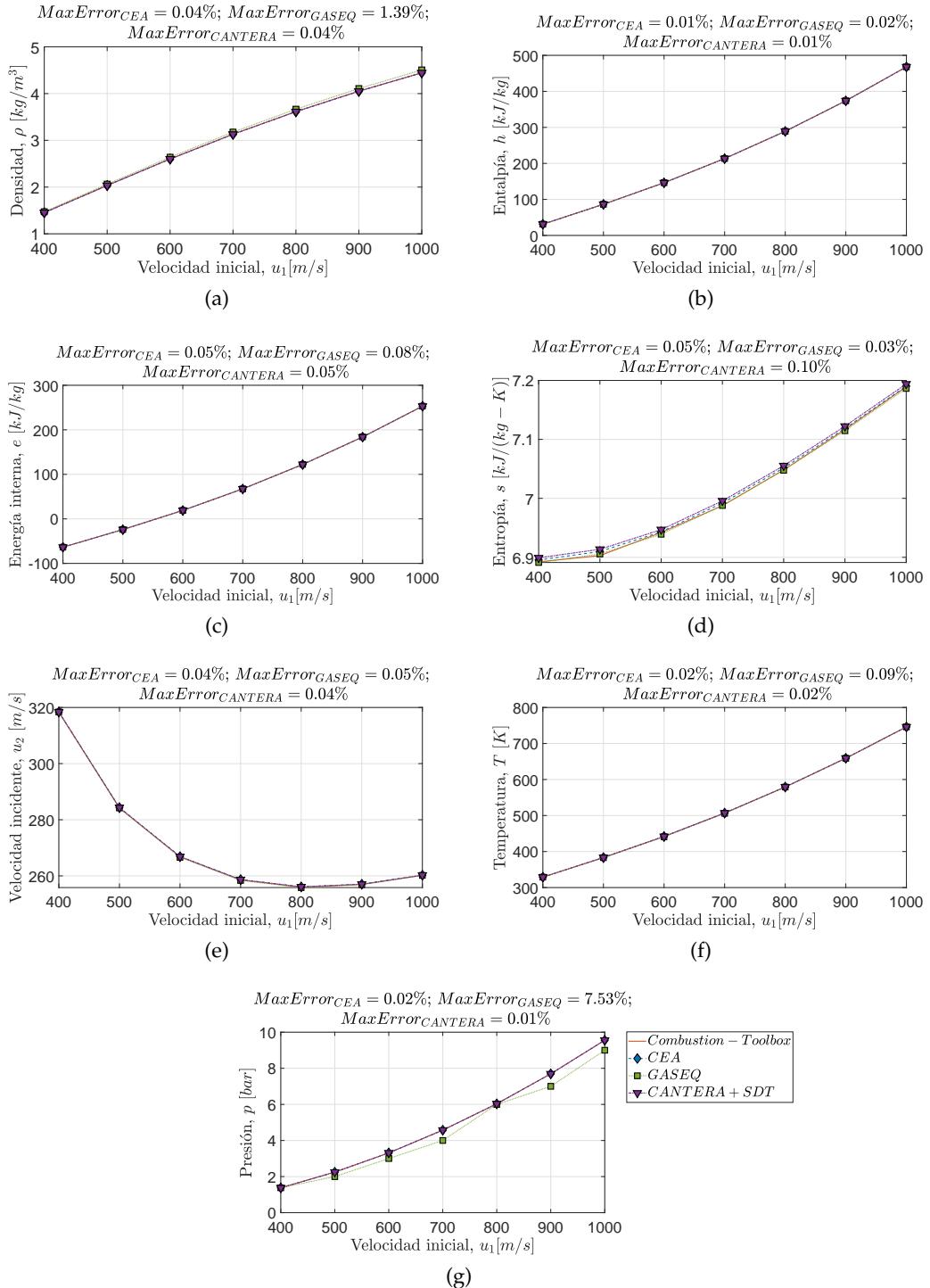


FIGURA 4.10: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), velocidad onda incidente (e), temperatura (f) y presión (g), respectivamente. Caso SHOCKI.

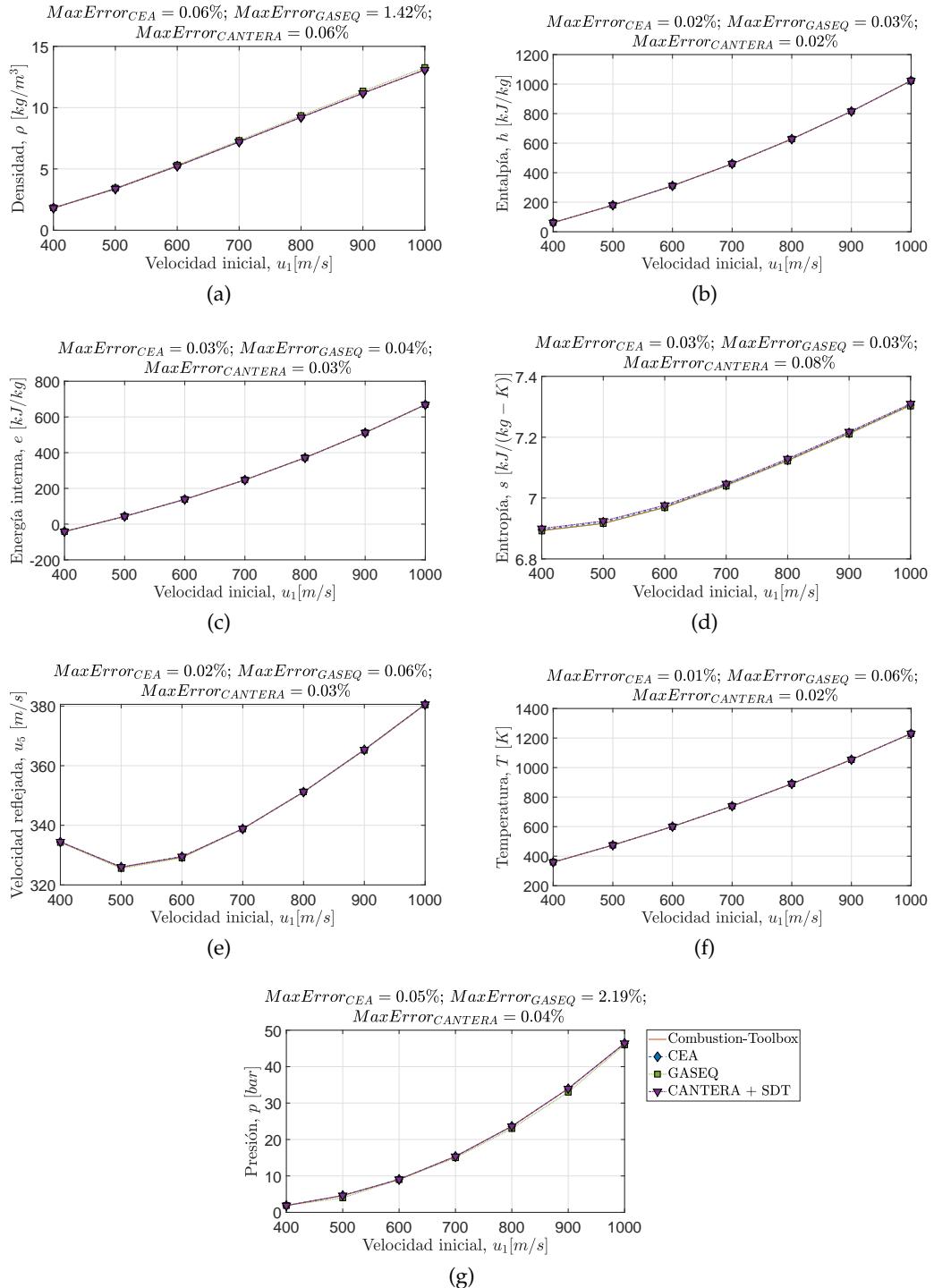


FIGURA 4.11: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), velocidad onda reflejada (e), temperatura (f) y presión (g), respectivamente. Caso SHOCKR.

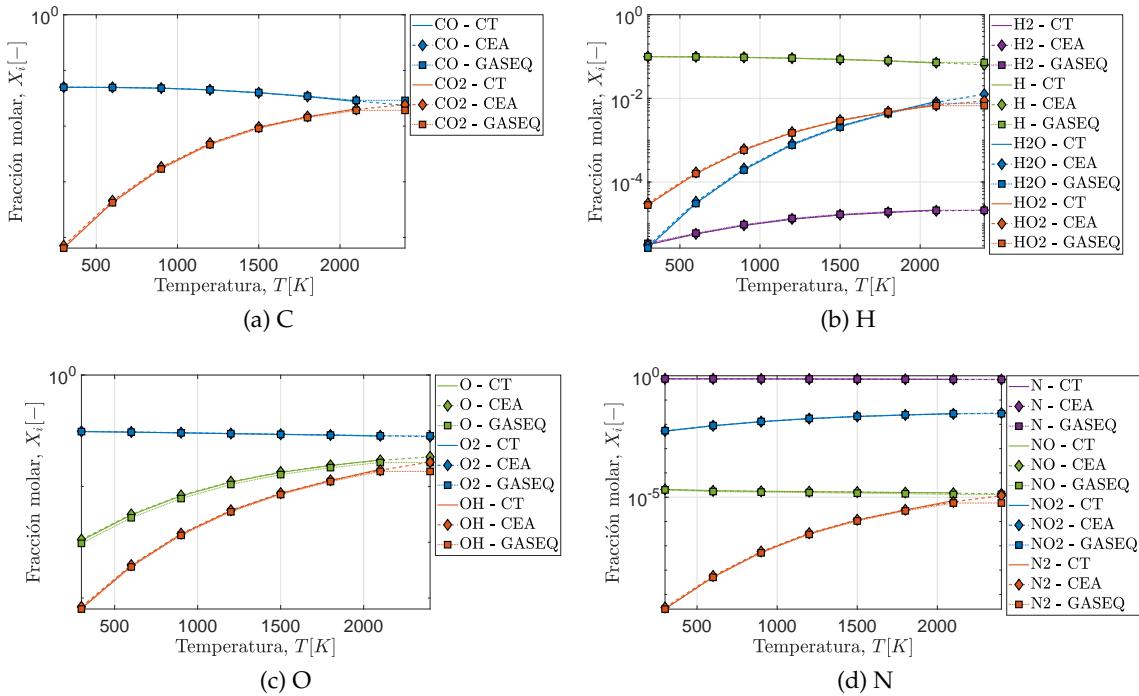


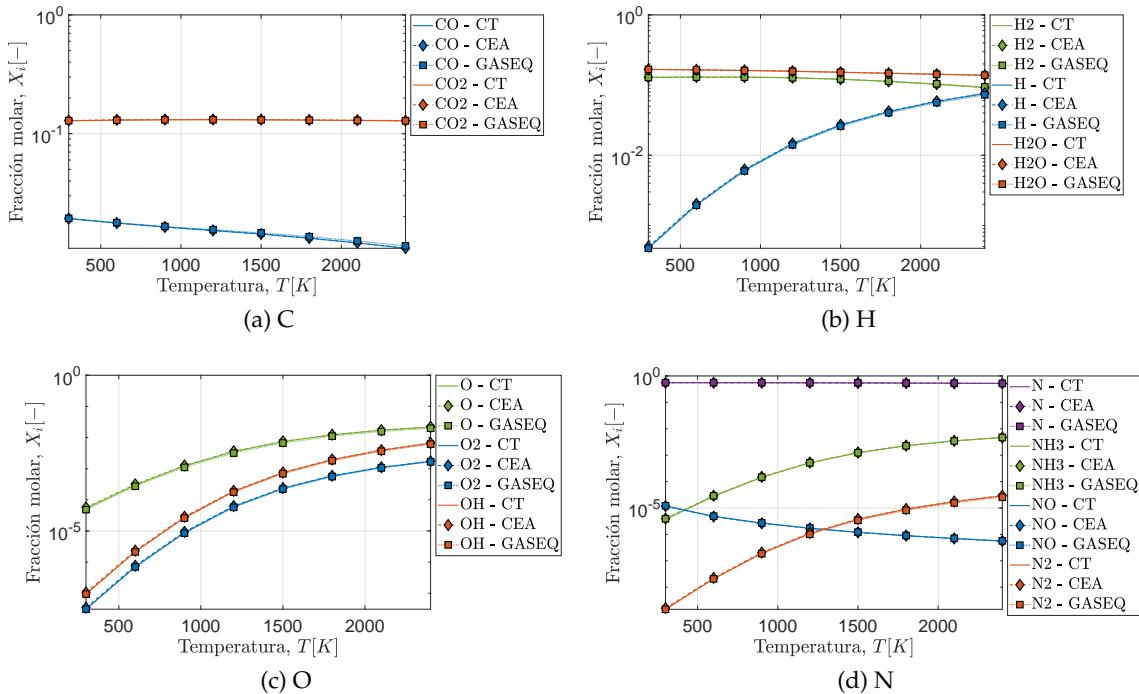
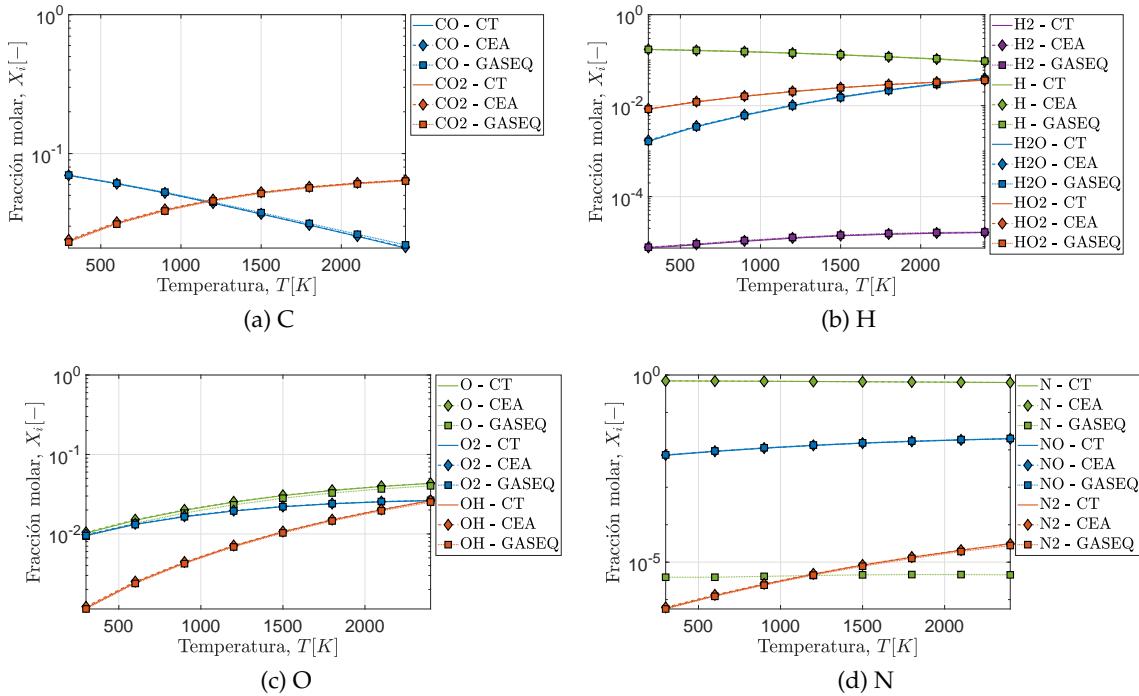
FIGURA 4.12: Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso DET1 (dosado pobre).

mismo orden, llegando incluso a acelerarse la ejecución bajo las mismas condiciones de partida. En contrapartida, el cálculo de detonaciones de Chapman-Jouget debe ser optimizado, los tiempos aumentan en torno a un 100-150 %. El aumento del número de especies minoritarias en el cálculo merma la celeridad del programa, a pesar de ello, los resultados obtenidos siendo algo más selectivos con las especies consideradas son bastante rápidos oscilando en los 3 segundos.

Función	Objetivo	Combustion Toolbox ¹ [s]	Original [s]	Mejora [%]
<i>CalculateProductsIC.m</i>	cálculo CI (39 especies)	0.045	2.105	4677.78
<i>CalculateProductsIC.m</i>	cálculo CI (165 especies)	0.222	no converge	—
<i>Initialize.m</i>	initialización 39 especies	5.765	15.229	264.16
<i>Initialize.m</i>	initialización 165 especies	18.711	64.634	345.43

¹ Hay que tener en cuenta que realiza cálculos adicionales respecto al código original con el objetivo de disminuir el tiempo de ejecución del programa.

TABLA 4.1: Tiempos de ejecución de algunas rutinas relevantes del código. Se comparan con respecto al código original.



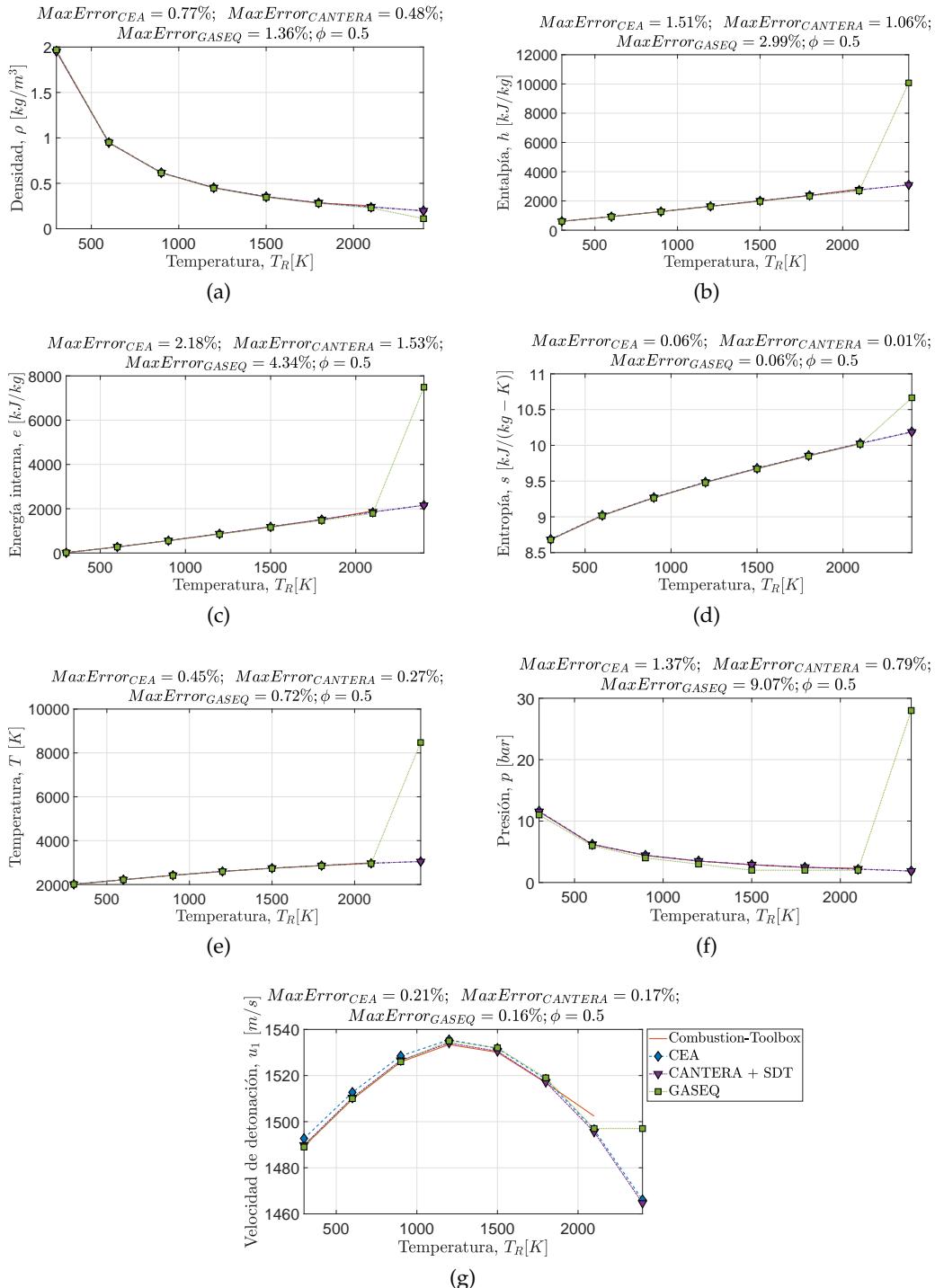


FIGURA 4.15: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET1.

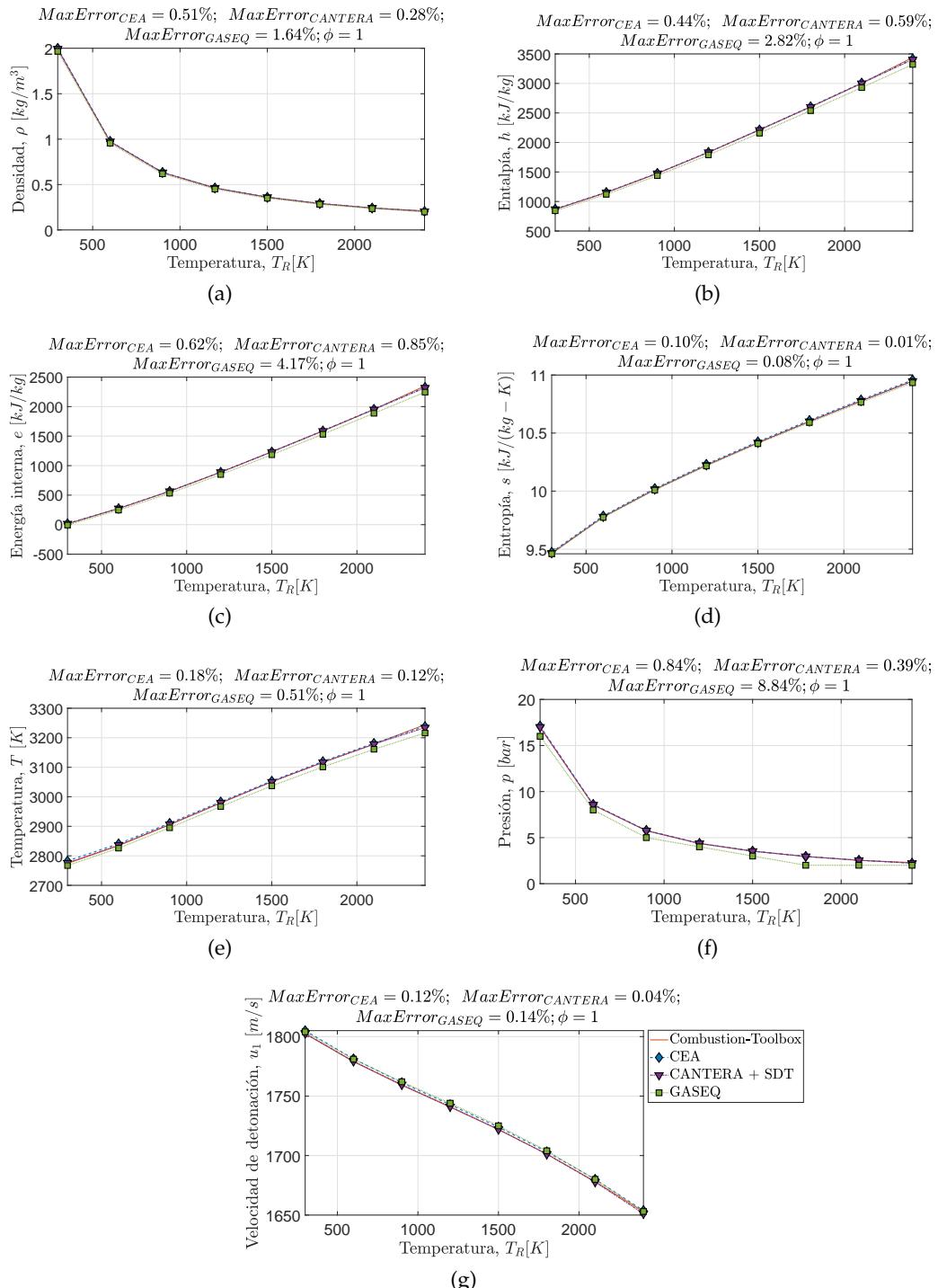


FIGURA 4.16: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET2.

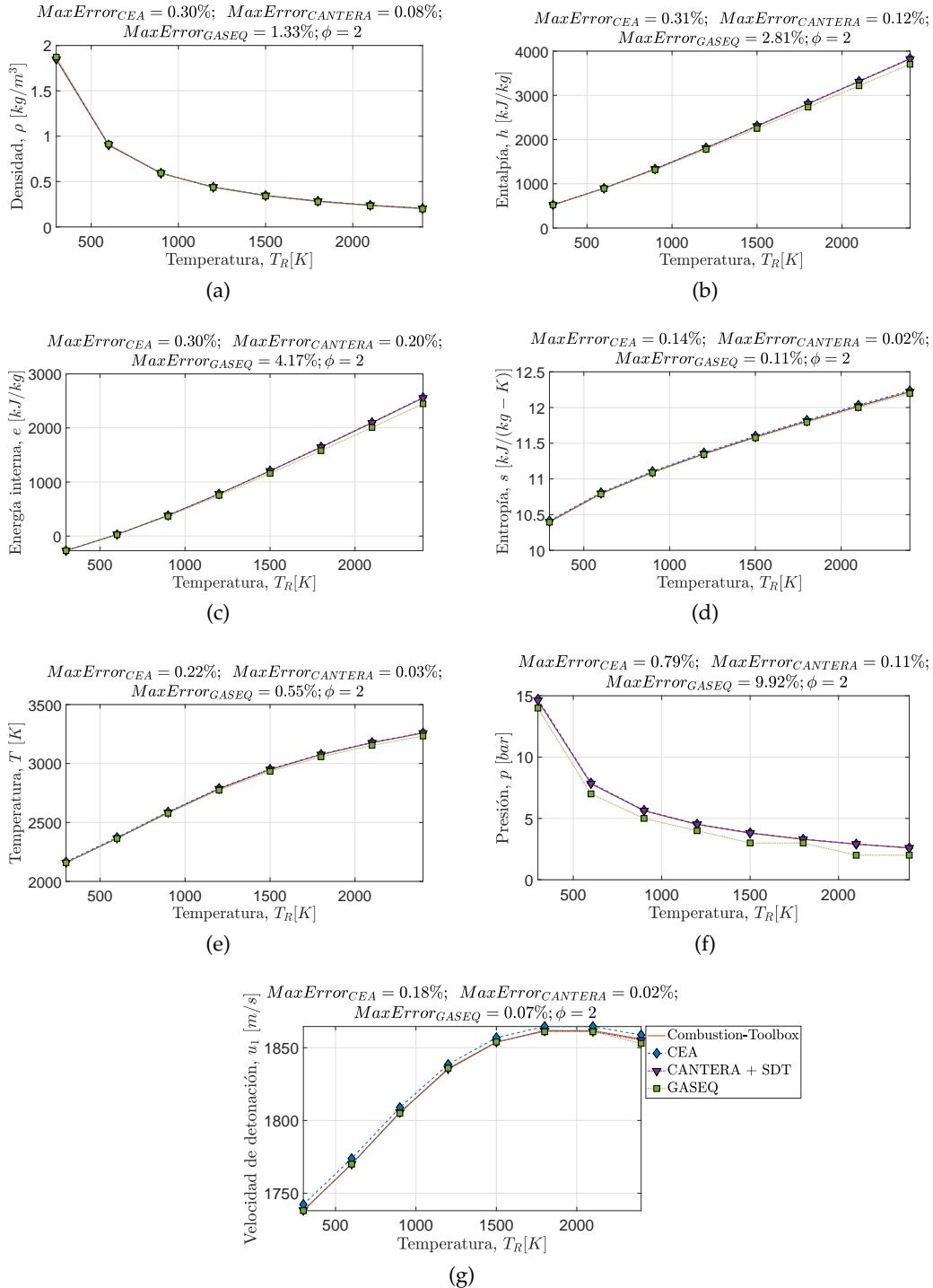


FIGURA 4.17: Propiedades: densidad (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), temperatura (e), presión (f) y velocidad de detonación (g), respectivamente. Caso DET3.

Problema	Especies	Combustion Toolbox [s]	SD-Toolbox + CANTERA [s]
SHOCKI [1000,1] ¹	20	0.308	0.579
SHOCKR [1000,1] ¹	20	0.562	0.671
DET [300,0,5] ²	10	3.293	-
DET [300,1] ²	10	3.623	-
DET [300,2] ²	10	3.004	-
DET [300,0,5] ²	20	4.957	-
DET [300,1] ²	20	6.577	-
DET [300,2] ²	20	3.630	-
DET [300,0,5] ²	39	8.355	5.689
DET [300,1] ²	39	10.008	6.314
DET [300,2] ²	39	5.772	4.956

¹ Reacción: $O_2 + 3,76N_2 \rightleftharpoons$ Productos. Se considera combustión incompleta. $[X, Y]$: X representa la velocidad inicial e Y la temperatura de los reactivos. Se considera $p_R = 1$ bar.

² Reacción: $CH_4 + 2(O_2 + 3,76N_2) \rightleftharpoons$ Productos. Se considera combustión incompleta. $[X, Y]$: X representa la temperatura inicial de los reactivos e Y el valor de la relación de equivalencia. Se considera $p_R = 1$ bar.

TABLA 4.2: Tiempos de ejecución de los problemas de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. Conclusiones

Los problemas resueltos tienen una gran variedad de aplicaciones tanto a nivel docente como en la investigación sirviendo como punto de partida para su extrapolación a problemas de mayor complejidad, por ejemplo, el estudio de materiales energéticos. La encapsulación de los problemas abordados en una interfaz gráfica de usuario (GUI) convierte a *Combustion-Toolbox* en una herramienta ideal tanto para estudiantes, por su facilidad de uso, como para investigadores, al disponer de un código propio ya que permite aplicar las modificaciones oportunas. La GUI es un proyecto en curso y está en constante mejora con el objetivo de adaptarse a las necesidades docentes y de investigación exigidas por el **Grupo de Mecánica de Fluidos de la UC3M**.

La división y encapsulación del código en las más de 40 rutinas que lo componen dotan de una gran flexibilidad al programa desarrollado. Consecuentemente, la incorporación de nuevas características, p.ej, incluir la resolución mediante la minimización de la energía de Gibbs, puede llevarse a cabo con la simple modificación de la rutina destinada al cálculo de combustión completa e incompleta sin alterar al resto. El código desarrollado proporciona resultados con un error máximo relativo entre el 0.01 % al 4 % en contraste con los resultados obtenidos con el programa CEA (NASA). Adicionalmente, se ha contrastado con CANTERA, otro programa referente en los códigos termoquímicos. Los resultados presentan el mismo grado de bondad. Pese a ser necesario un mayor rango de validaciones, estos primeros resultados muestran la robustez del código tanto en calidad de resultados, como en la celeridad en los tiempos de ejecución.

5.2. Líneas futuras de trabajo

Son muchas las posibles líneas de desarrollo en la que se puede diversificar el trabajo desarrollado, algunas de estas son:

- Su posible extensión para el análisis termoquímico de materiales energéticos en el proyecto trasnacional *European Detonation Code* de la Agencia Europea de Defensa (en fase de preparación) a través de un doctorado.
- Incorporar el cálculo de fases condensadas $\phi > \phi_c$ (ver figura 2.1). Para ello, se incluirá en la rutina del cálculo de combustión incompleta un valor de la relación de equivalencia $\phi = \phi_c$, siendo ϕ_c el valor crítico a partir del cual

aparece carbono en fase sólida (hollín). La constante de equilibrio en este caso viene dada por la reacción de equilibrio de Boudouard.

- Incorporación de mejoras en *Combustion-Toolbox*, por ejemplo, permitir la selección de las especies que compongan la mezcla de reactantes; posibilidad de calcular un rango de problemas para cualquiera de las posibles variables (actualmente sólo está disponible en el código plano); lectura/guardado de resultados vía archivo .mat o Excel, entre otras.

Anexo A

Manual de usuario Combustion-Toolbox

A.1. ¿Qué es Combustion-Toolbox?

Combustion-Toolbox es un código termoquímico de código libre que predice los resultados de nueve problemas canónicos en el campo de la combustión y de la mecánica de fluidos. Concretamente, seis problemas relacionados con el equilibrio químico con determinadas restricciones o transformaciones, y tres problemas relacionados con ondas de choque planas o unidimensionales (incidente, reflejada y detonación Chapman-Jouget) que también se basan en el equilibrio químico. Todo lo expuesto se ha encapsulado en una interfaz gráfica de usuario (*Graphic User Interface*, GUI) desarrollada en MATLAB® 2018b bajo AppDesigner. El equilibrio químico se resuelve mediante el cálculo de las constantes de equilibrio, dando lugar a un sistema de ecuaciones no lineal abordado mediante un esquema iterativo. Salvo los problemas de equilibrio a temperatura constante, el resto requiere de algún esquema numérico no lineal para la evaluación de las propiedades de estado. Para ello se utiliza el método de Newton-Raphson. El cálculo de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget (sistema no lineal) se aborda también mediante el método de Newton-Raphson. *Combustion-Toolbox* permite estimar la composición y propiedades de estado de los distintos problemas una vez alcanzado el equilibrio químico, p.ej, temperatura, presión, densidad, entalpía, etc.

A.2. Requisitos

- GUI: MATLAB® 2018b.
- Código plano: comprobado en MATLAB® 2018a y 2018b.

A.3. Características

Problemas que se pueden resolver

1. **TP:** composición en equilibrio a una temperatura y presión determinada.
2. **HP:** composición a temperatura adiabática y presión constante.
3. **SP:** composición a entropía y presión constante.
4. **TV:** composición en equilibrio a una temperatura y volumen constante.
5. **EV:** composición a temperatura adiabática y volumen constante.

6. **SV:** composición a entropía y volumen constante.
7. **SHOCK I:** onda de choque incidente plana.
8. **SHOCK R:** onda de choque reflejada plana.
9. **DET:** detonación de Chapman-Jouget.

Datos

- Utiliza los polinomios de la NASA de 9 coeficientes junto a su base de datos termodinámica (2066 especies) [31].
- El equilibrio químico se resuelve con un esquema iterativo lineal basado en el método de las constantes de equilibrio.
- El cálculo de ondas de choque y detonación de Chapman-Jouget se realiza mediante el método de Newton-Raphson, del mismo modo que SD-Toolbox[35].
- Por el momento, *Combustion-Toolbox* sólo tiene validado el cálculo en fases gaseosas principalmente en base al programa *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA) de la NASA [20], CANTERA [18], SD-Toolbox [35]. Adicionalmente, se ha contrastado con GASEQ [33].

Posibilidades

- Permite el cálculo para un rango de valores del dosado ϕ .
- Permite indicar directamente el número de moles o fracción molar de la composición inicial de la mezcla.
- Permite considerar combustión completa o incompleta (disociación). En el caso de combustión incompleta se permite la selección de especies minoritarias consideradas como posibles productos en el equilibrio químico, tantas como se consideren necesarias¹.
- Gráficos de composición de los productos y variaciones de distintas variables (densidad, presión, temperatura, entalpía, energía interna, entropía y velocidad²) para un rango del dosado.
- Informe de resultados/errores vía ventana de comando de MATLAB®.
- Impresión de resultados como archivo de texto.
- Selección de la tolerancia en el cálculo de la composición en el equilibrio químico.
- Uso y modificación del código plano y rutinas. Es necesario mandar una petición a mí **correo**.
- Almacenamiento de todos los resultados en un diagrama de árbol (modificable) que permite contrastar distintos casos rápidamente.

¹A mayor sea el número de especies minoritarias menor será la celeridad de la convergencia de los resultados.

²Para los problemas de ondas de choque y detonaciones de Chapman-Jouget. La velocidad está en un sistema de referencia ligado al marco de onda (véase el apartado 2.3.2).

A.4. Descripción del entorno

Tras ejecutar la GUI lo primero que se observa es un entorno como el mostrado en la figura A.1 que corresponde con el panel principal (*Main*). En el caso del segundo panel (*Extended settings*) se tiene el entorno mostrado en la figura A.2. Se ha detallado una numeración con el fin de describir cada subentorno (muchos de ellos auto-explicatorios). Se tiene:

1. Barra de herramientas: Cabe destacar la opción *Tooltips!*, seleccionándola se muestran algunos consejos y ayudas sobre el uso de la aplicación. Seleccionando los subpaneles *Getting started* y *Contents* del panel de ayuda se muestran en pantalla (mediante el visor de documentos por defecto) el tutorial de la GUI y la presente memoria, respectivamente.
2. Selección de panel:
 - a) *Main*:
 - 1) *Problem type*: selección del tipo del problema.
 - 2) *Reactants*: se indica información referente a los reactantes.
 - 3) *Products*: se indica la composición de los productos obtenida tras alcanzar el equilibrio químico.
 - 4) *Calculate*: ejecuta el cálculo para la configuración indicada.
 - 5) Luz de aviso del progreso del cálculo:
 - Gris: a la espera de órdenes, inicialización del programa.
 - Amarillo: calculando, programa ocupado.
 - Verde: cálculo realizado, fin del programa.
 - b) *Extended settings*: se incluyen una serie de ajustes adicionales del programa. Se permite la selección de las especies minoritarias.

Panel *Main*: se observan tres paneles principales. De izquierda a derecha se tiene:

- *Results*: diagrama en árbol donde se almacenan todos los resultados de los problemas resueltos. Al seleccionar uno u otro se actualizan los valores en el entorno acorde a éste. Los nombres de los nodos del árbol son modificables.
- *Settings*: panel donde se detallan gran parte de las especificaciones del problema:
 - *Problem type*: selección de uno de los 9 problemas disponibles.
 - *Reactants*: selección de los reactantes que componen la mezcla³, ya sea mediante el número de moles o mediante la fracción molar.
 - *Reaction*: selección del tipo de combustión (completa o incompleta).
 - *Phi*: especificación de la relación de equivalencia de la mezcla de gases frescos. Permite dos tipos de entrada:
 - Unitaria. Se introduce el valor deseado directamente.

³Actualmente, debido al tiempo disponible para el trabajo hay muy pocos casos permitidos, en las próximas semanas serán incorporados distintos casos de interés llegando a permitir la selección a placer por el usuario (próximamente).

- **Rango.** Se introduce del modo [%f1:%f2:%f3], siendo %f1, %f2, %f3 los valores deseados inicial, paso y final, respectivamente. En la figura 4.2 se observa un caso de ejemplo. Una vez finalizado el cálculo de todos los casos, se inicia automáticamente una subrutina que muestra representa la variación de la composición de los productos de la reacción frente a la relación de equivalencia de los gases frescos ϕ . En la figura 4.3 se muestra un ejemplo para el caso de una detonación CJ (DET).
 - **Products:** se indica la composición de los productos obtenida tras alcanzar el equilibrio químico.
 - **Calculate:** ejecuta el cálculo para la configuración indicada.
 - **Clear:** se borran los datos almacenados en el diagrama en árbol.
 - **Output:** se muestran parámetros de interés de los reactantes y de los productos.

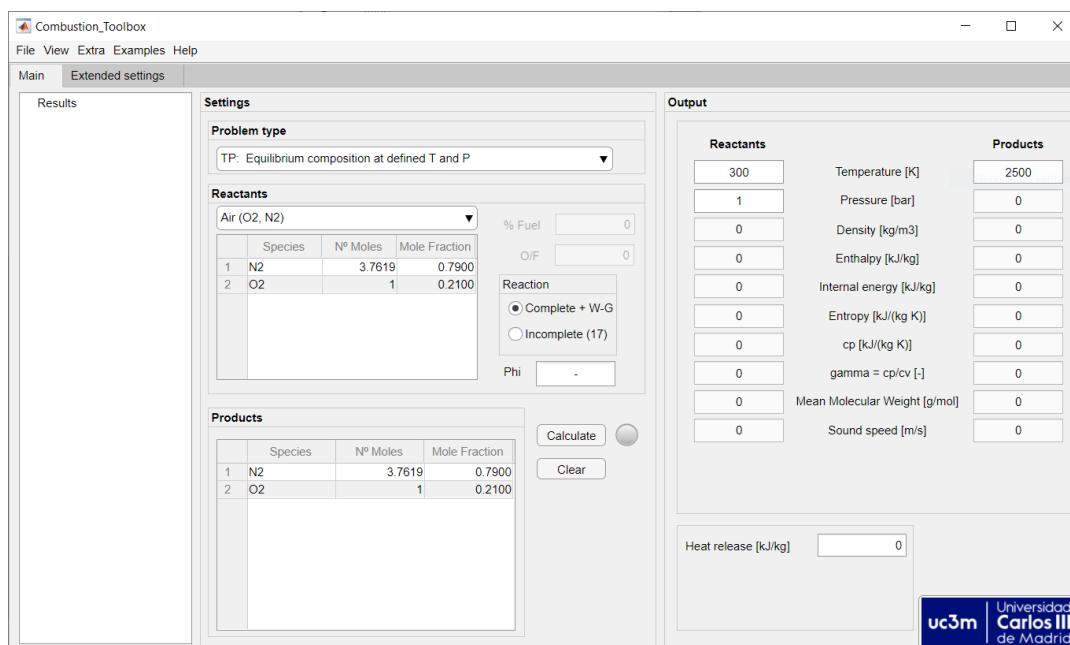


FIGURA A.1: Vista del panel principal de la GUI *Combustion-Toolbox*.

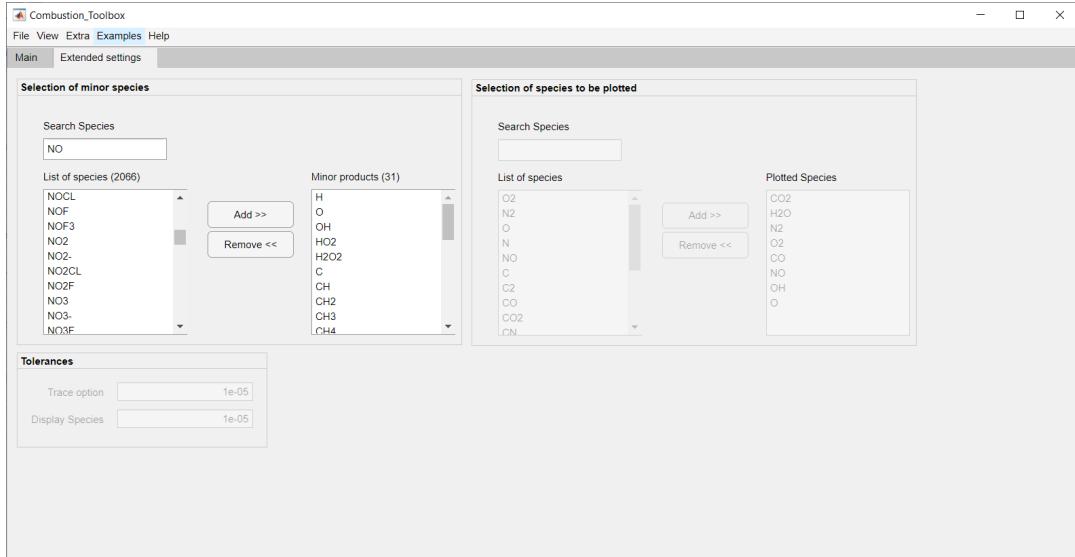


FIGURA A.2: Vista del panel de configuración de la GUI *Combustion-Toolbox* (en desarrollo).

A.5. Tutorial

A.5.1. Código plano

Las especies que componen la base de datos selectiva *strThProp* se declaran con la variable *SpeciesList* en la rutina *GenerateShortDatabase_test.m*. En el fragmento de código A.1 se muestra un ejemplo. En caso de repetir o considerar una especie mayoritaria, ésta se omite.

CÓDIGO A.1: Declaración de especies de la base de datos selectiva *strThProp*.

```

1 SpeciesList = {'H2', 'H', 'O', 'O2', 'OH', 'H2O', 'HO2', 'H2O2', 'C', 'CH', 'CH2', 'CH3', 'CH4',
2 'CO', 'CO2', 'HCO', 'CH2OH', 'CH3O', 'CH3OH', 'C2H', 'C2H4', 'C2H5', 'C2H6', 'HCCO', 'N', 'NH',
3 'NH2', 'NH3', 'NO', 'NO2', 'N2O', 'HNO', 'CN', 'HCN', 'NCO', 'N2', 'Ar', 'C3H8', 'He'};
```

En la figura figura 3.1 se detalla el flujo de trabajo del código.

1. Inicialización

La inicialización consiste en la extracción de la información termodinámica apropiada de las especies incluidas en la base de datos termodinámica de la NASA [31]. Se generan dos bases de datos, una base de datos maestra denominada *strMaster* que contiene la información de todas las especies y una base de datos selectiva *strThProp* con la información de especies involucradas en el problema a resolver. En ésta última se realiza el cálculo de curvas paramétricas de las propiedades de estado (Δh_i , Δe_i , s_i° , g_i° , c_{p_i} , c_{v_i}) de las i especies consideradas, consiguiendo así un programa más eficiente al evitar el cálculo sucesivo dentro de los bucles iterativos.

2. Fijar problema

Fijar el problema consiste en indicar el tipo de combustión (completa o incompleta), las especies minoritarias (combustión incompleta), el problema y las condiciones

de éste, y por último la composición de la mezcla reactiva (combustible, oxidante y gas inerte/diluente) involucrada en el problema a resolver. Cada uno de estos se declara a partir de la función *SetSpecies*. Por ejemplo, en el caso de querer considerar una reacción metano-aire estequiométrica, ésta puede realizarse como se muestra en el fragmento de código A.2 ó A.3, ambas son equivalentes.

CÓDIGO A.2: Declaración de reactivos y cálculo de propiedades (ejemplo 1).

```

1 R_Fuel    = SetSpecies('CH4',1,'T',TR);
2 R_Oxidizer = SetSpecies('AirPhi',R_Fuel,phi(i),'T',TR);
3 R_Inert   = 0;
4 R         = R_Fuel + R_Oxidizer + R_Inert;
5 strR{i}   = ComputeProperties(R,pR,TR);

```

CÓDIGO A.3: Declaración de reactivos y cálculo de propiedades (ejemplo 2).

```

1 R_Fuel    = SetSpecies('CO',1,'H2',1,'CH4',0.5,'T',TR);
2 R_Oxidizer = SetSpecies('O2',2/phi(i),'T',TR);
3 R_Inert   = SetSpecies('N2',2/phi(i)*79/21,'T',TR);
4 R         = R_Fuel + R_Oxidizer + R_Inert;
5 strR{i}   = ComputeProperties(R,pR,TR);

```

En los fragmentos de códigos A.4 a A.12 se muestran un ejemplo de la declaración de los 9 problemas a resolver.

CÓDIGO A.4: Problema TP: Cálculo de la composición en equilibrio a una temperatura T_P y presión p_P especificadas por el usuario.

```

1 ProblemType = 'TP';
2 strP{i} = SolveProblemTP_test(strR{i},phi(i),pR,TP);

```

CÓDIGO A.5: Problema HP: Cálculo de la composición en equilibrio a temperatura adiabática y presión p_P especificadas por el usuario.

```

1 ProblemType = 'HP';
2 strP{i} = SolveProblemHP_test(strR{i},phi(i),pP);

```

CÓDIGO A.6: Problema SP: Cálculo de la composición en equilibrio a entropía y presión p_P (especificada por el usuario) constantes.

```

1 ProblemType = 'SP';
2 strP{i} = SolveProblemSP_test(strR{i},phi(i),pR);

```

CÓDIGO A.7: Problema TV: Cálculo de la composición en equilibrio a temperatura (especificada por el usuario) y volumen ($v_P = v_R$) constantes.

```

1 ProblemType = 'TV';
2 strP{i} = SolveProblemTV_test(strR{i},phi(i),pR,TP);

```

CÓDIGO A.8: Problema EV: Cálculo de la composición en equilibrio a temperatura adiabática (especificada por el usuario) y volumen ($v_P = v_R$) constantes.

```

1 ProblemType = 'EV';
2 strP{i} = SolveProblemEV_test(strR{i},phi(i),pR);

```

CÓDIGO A.9: Problema SV: Cálculo de la composición en equilibrio a entropía y volumen (especificada por el usuario) constantes.

```
1 ProblemType = 'SV';
2 strP{i} = SolveProblemSV_test(strR{i},phi(i),vP_vR*strR{i}.v);
```

CÓDIGO A.10: Problema SHOCKI: Cálculo de una onda de choque incidente.

```
1 [strR{i }, strP{i }] = SolveProblemSHOCK_I_test(strR{i},phi(i),pR,TR,u1);
```

CÓDIGO A.11: Problema SHOCKR: Cálculo de una onda de choque reflejada.

```
1 [strR{i }, str2{i }, strP{i }] = SolveProblemSHOCK_R_test(strR{i},phi(i),pR,TR,u1);
```

CÓDIGO A.12: Problema DET: Cálculo de una detonación de Chapman-Jouget.

```
1 [strR{i }, strP{i }] = SolveProblemDET_test1_reduced_testtest(strR{i},phi(i),pR,TR);
```

Notas

- Combustion-Toolbox sólo tiene en cuenta las especies de la base de datos selectiva (*strThProp*) y las especies minoritarias consideradas. En caso de que alguna especie (que no sea mayoritaria) no se indique como especie minoritaria⁴ no se predice su posible contribución en el sistema.

A.5.2. GUI

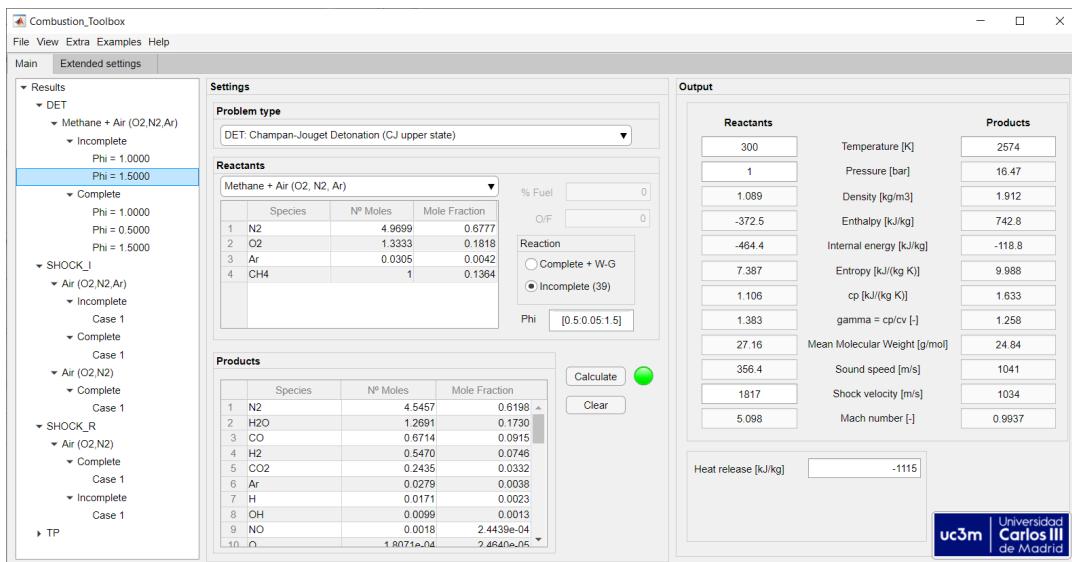


FIGURA A.3: Vista de la ventana principal de la GUI *Combustion-Toolbox* tras varios cálculos.

⁴En caso de considerar una especie que no está incluida en la base de datos selectiva, existe una rutina que la incorpora directamente.

A.6. Limitaciones

Combustion-Toolbox es un proyecto en curso y está en constante mejora con el objetivo de adaptarse a las necesidades docentes y de investigación exigidas por el **Grupo de Mecánica de Fluidos de la UC3M**.

Actualmente, se resuelven las ecuaciones de equilibrio termodinámico mediante un esquema de relajación iterativo lineal basado en el cálculo de las constantes de equilibrio, el cual tiene en cuenta una serie de parámetros de relajación para evitar la divergencia. En el caso de considerar un gran número de especies químicas como posibles productos, el tiempo de cálculo aumenta drásticamente. Este problema únicamente es notable en el caso DET, debido a la segunda evaluación necesaria para imponer que la velocidad de detonación sea mínima (ver apartado 3.3.3). En una futura revisión, se va añadir otro algoritmo de resolución. Este estará basado en la minimización de la energía libre de Gibbs, el estándar en los códigos termoquímicos (CHEETAH, CANTERA, CEA, entre otros). Otro de los problemas derivados de utilizar un esquema de relajación iterativo lineal es que los métodos de relajación dependen de la elección del parámetro de relajación que sólo puede converger si $\mu \in (0, 2)$ [34]. Así mismo, para altas temperaturas (véase figura 3.2) el valor del paso μ es muy próximo a cero y el método es excesivamente lento.

A.7. Licencia y distribución

Combustion-Toolbox va a estar sujeta a una licencia de código libre. En caso de querer modificar *Combustion-Toolbox*, por favor envíen a mí **correo** una descripción de la mejora. Le enviaré un acuerdo que le permita convertirse en desarrollador de *Combustion-Toolbox*. El objetivo es poder incorporar los cambios en futuras revisiones del código. Los desarrolladores serán reconocidos en futuras revisiones del manual y su contribución estará completamente documentada.

A.8. Informe de errores

Combustion-Toolbox es un proyecto muy joven y aún le faltan numerosas validaciones por realizar. Es posible que se den errores o discrepancias en los resultados. Por ello, en caso de error, agradezco enormemente que se comuniquen a mí **correo**. Sería necesario que envíen el código principal (archivo *DefineProblem.m*) con las condiciones que han dado lugar al error junto una breve descripción de lo que crean que haya podido ser el motivo de éste. Las sugerencias también son bienvenidas.

A.9. Futuras versiones

Algunas de las características que van a llegar de manera inminente al código plano y la GUI son:

- Cálculo de fases condensadas.
- Selección de la mezcla de reactantes entre las 2066 especies disponibles.
- Añadir la posibilidad de resolver el problema del equilibrio químico mediante el método de minimización de la energía de Gibbs, es decir, se permitirá la selección del *solver*.

- Posibilidad de calcular un rango de problemas para cualquiera de las posibles variables⁵, p.ej, en el caso SHOCKI para un rango de velocidades del estado inicial, o para el caso HP, para un rango de presiones iniciales.
- Muestra de relaciones adimensionales entre los productos y los reactantes de distintas propiedades, p.ej, $\rho_2/\rho_1, p_2/p_1, T_2/T_1, \dots$
- Lectura/guardado de resultados como archivo *.mat*.
- Tener la opción de trabajar con otro sistema de unidades.
- Acelerar la convergencia de resultados realizando un análisis de optimización de la curva de relajación (equilibrio químico - combustión incompleta), valor de la pequeña perturbación impuesta en el cálculo de ondas de choque y detonaciones necesario para calcular la primera derivada numéricamente del jacobiano, véase la ecuación (3.121).

⁵Esta características ya está implementada en el código plano.

Anexo B

Otros test realizados

En el presente anexo se exponen algunos resultados de los problemas

- EV: composición a temperatura adiabática y volumen constante.

$$\text{Casos EV} = \begin{cases} \bullet \phi = [0,5, 1, 2], \\ \bullet \text{CH}_4 + \frac{2}{\phi}(\text{O}_2 + 3,76\text{N}_2) \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 300 \text{ K}, \\ \bullet \mathbf{p}_R = [1 : 10^i : 10^4] \text{ bar}, \text{ con } i = 1, 2, \dots, 20, \\ \bullet V_R = V_P. \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

- SP: composición a entropía y presión constante.

$$\text{Caso SP} = \begin{cases} \bullet \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 500 \text{ K}, \\ \bullet p_R = 1 \text{ bar}, \\ \bullet \mathbf{p}_P = [2 : 1 : 10] \text{ bar}, \\ \bullet s_R = s_P. \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

- SV: composición a entropía y volumen constante.

$$\text{Caso SV} = \begin{cases} \bullet \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Productos}, \\ \bullet T_R = 1000 \text{ K}, \\ \bullet \mathbf{V}_P/\mathbf{V}_R = [2 : 1 : 8], \\ \bullet s_R = s_P. \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

El programa CEA [20] de la NASA no tiene implementado el cálculo a entropía y presión contantes (SP) ni a entropía y volumen constante (SV). Se utiliza el programa CANTERA [18] como fuente principal de validación, dejando en segundo lugar al programa GASEQ [33]. El máximo error relativo cometido (ecuaciones (4.1) y (4.2)) respecto a las propiedades de estado oscila entorno al 1 %. Las pequeñas discrepancias en las fracciones molares no son representativas.

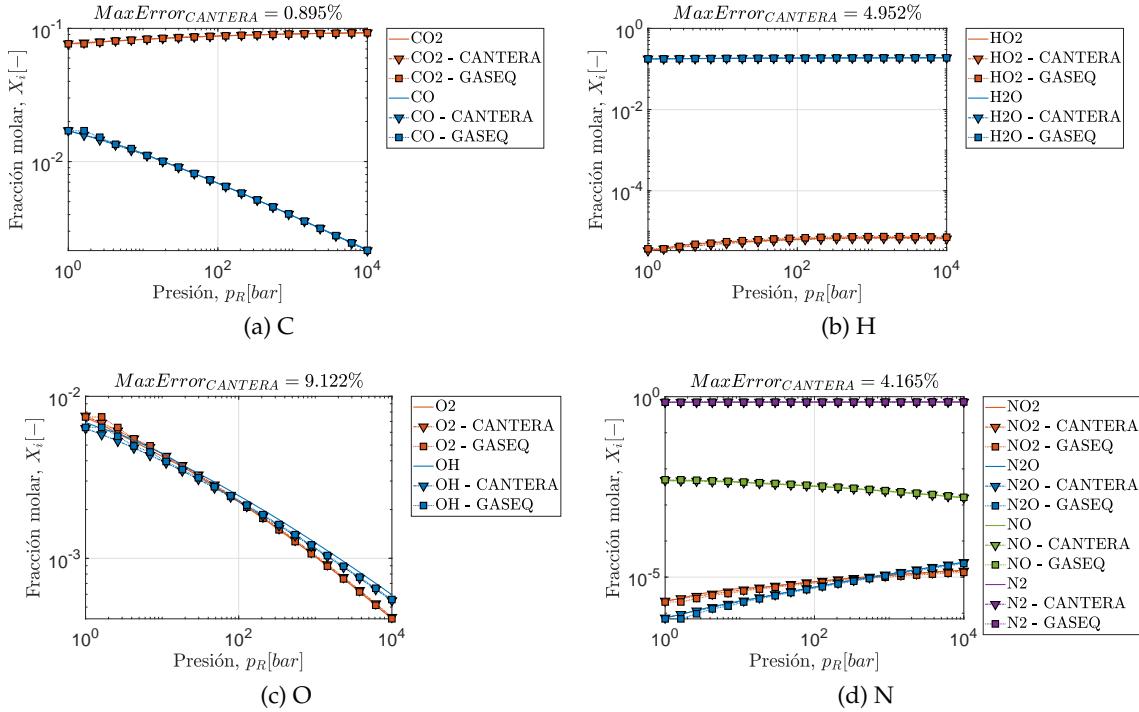


FIGURA B.1: Fracción molar de las especies químicas evaluadas en el caso EV2 (dosado estequiométrico).

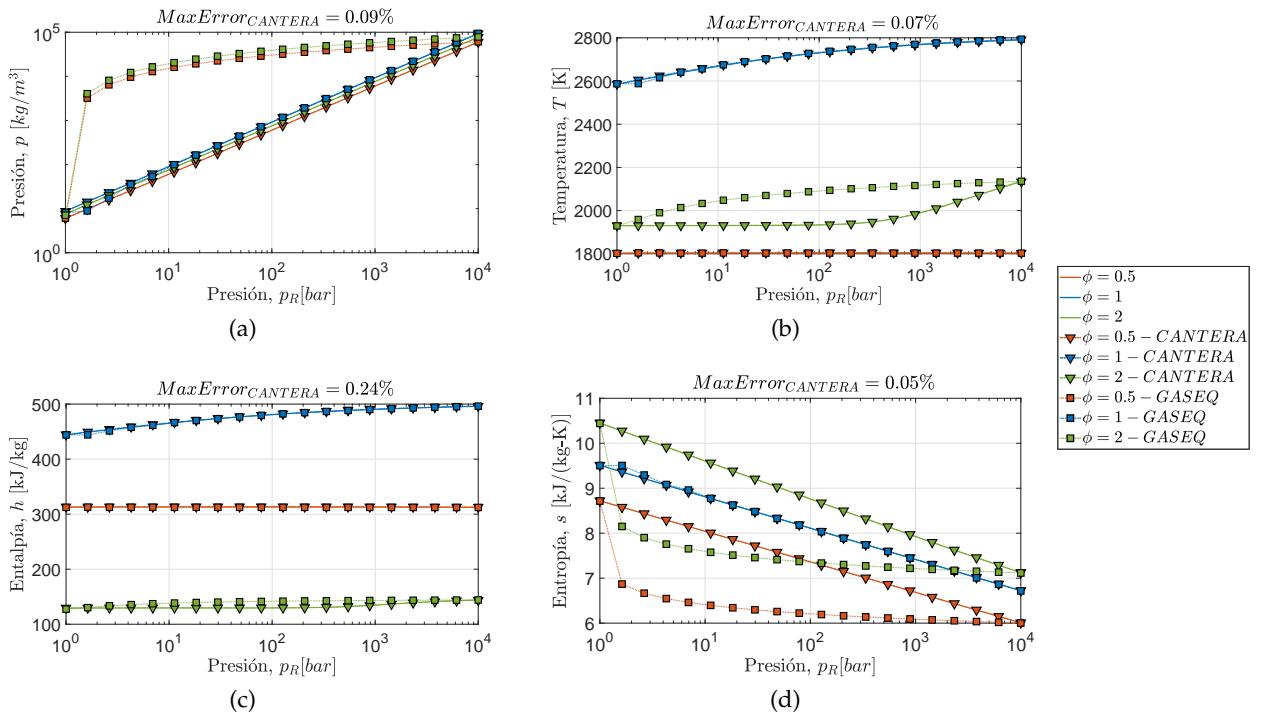
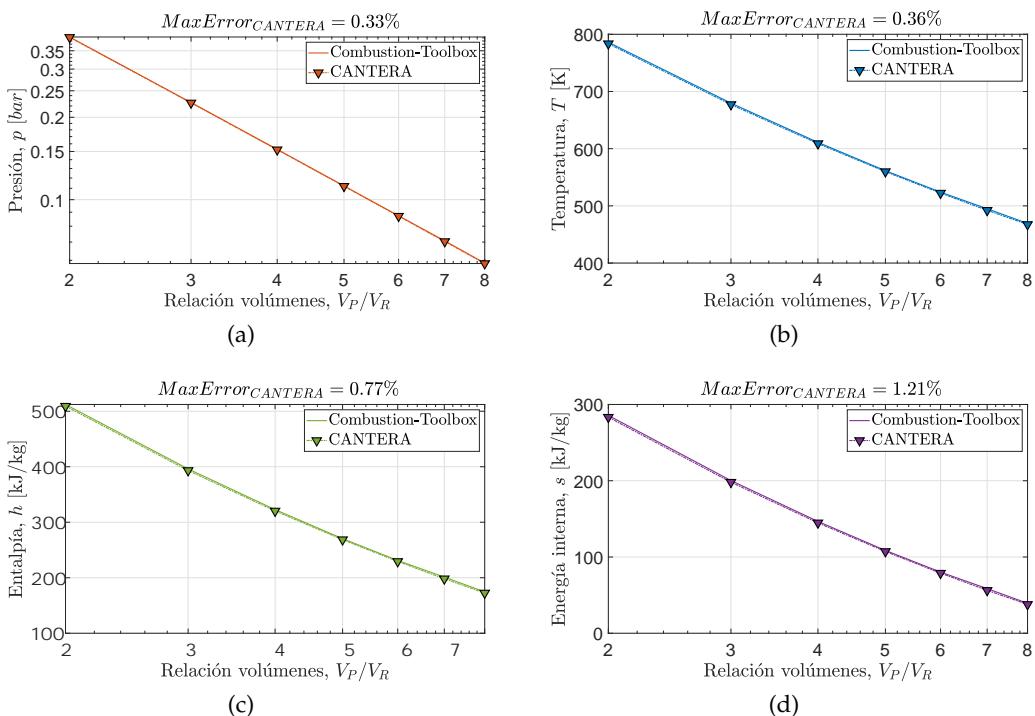
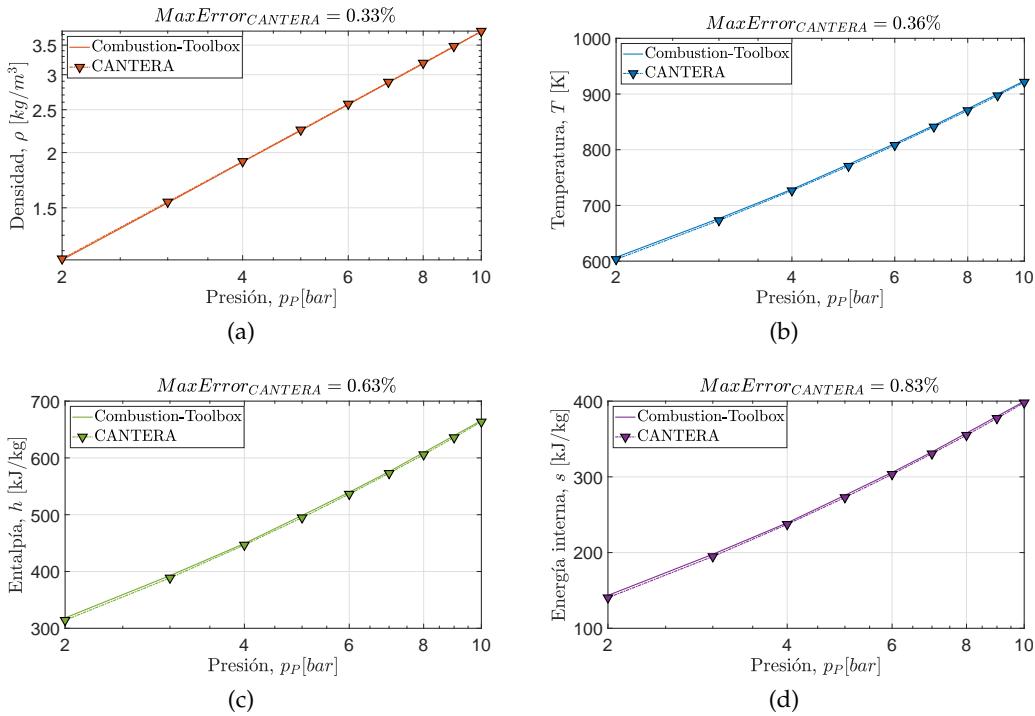


FIGURA B.2: Propiedades: presión (a), entalpía (b), energía interna (c) y entropía (d), respectivamente. Casos EV1 ($\phi = 0,5$), EV2 ($\phi = 1$) y EV3 ($\phi = 2$).



Bibliografía

- [1] M. Arienti. *A numerical and analytical study of detonation diffraction*. 2003.
- [2] S. Browne, J. Ziegler y J.E. Shepherd. «Numerical solution methods for shock and detonation jump conditions». En: *Energy Conservation* 1.w2 (2004), w2.
- [3] B. Carnahan y H. A. Luther. *Applied numerical methods*. Inf. téc. 1969.
- [4] M. E. Vázquez Cendón. *Solving Hyperbolic Equations with Finite Volume Methods*. Springer, 2015.
- [5] Y. A. Cengel y M. A. Boles. *Termodinámica*. Vol. 7. McGraw-Hill, 2012.
- [6] D. L. Chapman. «VI. On the rate of explosion in gases». En: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 47.284 (1899), págs. 90-104.
- [7] S. C. Chapra y R. P. Canale. *Métodos numéricos para ingenieros*. McGraw-Hill, 2007.
- [8] M. Vera Coello y J. Villa Briongos. *Aero-Thermochemical Systems. Course Slides*. Department of Thermal y Fluids Engineering, Universidad Carlos III de Madrid, 2017.
- [9] M. Vera Coello y J. Sánchez Monreal. *Dinámica de explosiones. Apuntes de la asignatura*. Grado en Ingeniería de la Seguridad, Universidad Carlos III de Madrid, 2017.
- [10] J. S. Damazo. «Planar reflection of gaseous detonations». Tesis doct. California Institute of Technology, 2013.
- [11] W. Döring. «On detonation processes in gases». En: *Ann. Phys* 43.421-436 (1943), pág. 9.
- [12] J.H. Dymond y E.B. Smith. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Clarendon. 1980.
- [13] R. Fernández Feria. *Mecánica de fluidos*. Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico de la Universidad de Málaga, 2005.
- [14] R. Fernández Feria y C. del Pino Peñas. *Introducción a la combustión*. Universidad de Málaga, 2006.
- [15] L.J. Gillespie. «The Gibbs-Dalton law of partial pressures». En: *Physical Review* 36.1 (1930), pág. 121.
- [16] I. Glassman y R. A. Yetter. *Combustion (Fourth Edition)*. Fourth Edition. Burlington: Academic Press, 2008, pág. 331. ISBN: 978-0-12-088573-2.
- [17] E. Godlewski y P. A. Raviart. *Numerical Approximation of Hyperbolic systems of conservation laws*. Springer, 1996.
- [18] D. G. Goodwin, H. K. Moffat y R. L. Speth. *CANTERA: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*. <http://www.CANTERA.org>. Version 2.4.0. 2018. DOI: 10.5281/zenodo.1174508.

- [19] S. Gordon y B. J. McBride. «Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1: Analysis». En: (1994).
- [20] S. Gordon y B. J. McBride. *NASA chemical equilibrium code CEA (Chemical Equilibrium with Applications)*. [Online; accessed 14-Dec-2018]. 1994. URL: <https://cearun.grc.nasa.gov/>.
- [21] B. C. Iglesias, J. D. Castrillo y F. V. Mérida. *Ecuaciones en Derivadas Parciales*. Universidad de Vigo y Universidad Politécnica de Madrid, 2017.
- [22] Wolfram Research, Inc. *Wolfram | One, Version 11.3*. Champaign, IL, 2018.
- [23] R.J. Kee y col. «A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Report No». En: *SAND89-8009B, Sandia National Laboratories* (1996).
- [24] K. K. Kuo. *Principles of combustion*. A Wiley-Interscience publication, 1986.
- [25] B.G. Kyle. *Chemical and Process Thermodynamics*. PTR PRENTICE HALL, 1992.
- [26] H.S. Lee John. «The detonation phenomenon». En: *Cambridge University Pres* (2008).
- [27] A.M. Martínez Varela L.J. Alvarez Vazquez. *Lecciones de métodos numéricos*. E.T.E.S Telecomunicación, Departamento de Matemática Aplicada II, 2005.
- [28] L. M. López Sánchez. «Evaluación de la energía de los explosivos mediante modelos termodinámicos de detonación». Tesis doct. Minas, 2003.
- [29] J. P. Lu. *Evaluation of the thermochemical code-CHEETAH 2.0 for modelling explosives performance*. Inf. téc. DEFENCE SCIENCE, TECHNOLOGY ORGANISATION VICTORIA (AUSTRALIA) AERONAUTICAL y MARITIME RESEARCH LAB, 2001.
- [30] L Massa y P Jha. «Teaching thermo-chemical equilibrium using a MATLAB algorithm». En: (2013).
- [31] B. J. McBride, M. J. Zehe y S. Gordon. *NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species*. 2002.
- [32] R. W. Missen y W. R. Smith. *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*. Wiley, 1982.
- [33] C. Morley. *GASEQ Chemical Equilibrium Program*. [Online; accessed 14-Dec-2018]. URL: <http://www.GASEQ.co.uk/>.
- [34] J. A. García Rodríguez. *Métodos iterativos. Métodos Numéricos y Programación*. Departamento de Matemática Aplicada, Universidad de A Coruña, 2016.
- [35] J. E. Shepherd. *Shock and Detonation Toolbox*. [Online; accessed 14-Dec-2018]. URL: <http://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/>.
- [36] J.E. Shepherd y col. «Shock waves produced by reflected detonations». En: *Progress in Astronautics and Aeronautics* 134 (1991), págs. 244-264.
- [37] J. Sánchez Monreal y M. Vera Coello. «SIMulador de EXPlosiones mediante sistemas SDOF (SimEx): Desarrollo de la aplicación y nuevas funcionalidades». En: (nov. de 2016).
- [38] Philip A Thompson. *Compressible-fluid dynamic*. McGraw-Hill, 1971.
- [39] S. R. Turns. *An introduction to combustion*. Third Edition. McGraw-hill New York, 2012.
- [40] J. Von Neuman. *Theory of detonation waves*. Inf. téc. INSTITUTE FOR ADVANCED STUDY PRINCETON NJ, 1942.

- [41] F. M. White. «Fluid mechanics. 4th». En: *Boston: McGraw-Hill Book Company* (2001).
- [42] F. A. Williams. *Combustion theory*. CRC Press, 2018.
- [43] D. Winterbone y A. Turan. *Advanced thermodynamics for engineers*. Butterworth-Heinemann, 2015.
- [44] Y. B. Zeldovich. «On the theory of the propagation of detonation in gaseous systems». En: (1950).
- [45] F. J. Zeleznik y S. Gordon. «Calculation of complex chemical equilibria». En: *Industrial & Engineering Chemistry* 60.6 (1968), págs. 27-57.