

**Ejemplo de Balance Macroscópico de Energía Térmica  
(Proyección térmica de alta velocidad con combustión de oxígeno-  
combustible líquido)**

El proceso de proyección térmica de alta velocidad con combustión de oxígeno-combustible líquido (HVOLF) se emplea para producir recubrimientos proyectando partículas de un material a alta velocidad y temperatura en otro, los cuales se denominan material de aporte y sustrato respectivamente. Con este proceso se pueden mejorar las propiedades superficiales, restaurar las propiedades de un componente, así como recuperar las dimensiones del mismo. Se atomizan materiales, que, por su interacción con la flama de alta velocidad, llegan fundidos o semi-fundidos sobre la superficie, produciendo un revestimiento denso que puede ser rectificado para obtener un acabado superficial de gran calidad. La principal característica de las pistolas de proyección térmica de este estilo es que se alimentan de combustible líquido, generando mediante la reacción química un gas altamente presurizado y con mucha energía térmica en una cámara de combustión, para posteriormente, mediante una boquilla De Laval, generar un jet supersónico, en el cual se adicionan las partículas que se proyectarán al sustrato para producir el recubrimiento.

Un ejemplo de este tipo de sistemas es la pistola eGun™ de la cual se presenta un esquema en la Figura 1. Esta funciona con etanol y oxígeno para producir el jet supersónico.

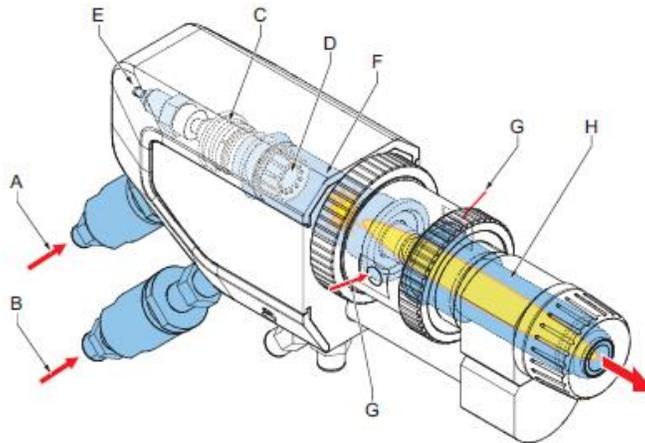


Figura 1.- Esquema de la pistola eGun™. A) Entrada de etanol, B) Entrada de oxígeno, C) Mezclador de combustible, D) Precámara de combustión, E) Bujía de ignición, F) Cámara de combustión, G) Inyección radial de partículas, y H) Flama supersónica.

El fabricante, Flame Spray Technologies (FST), reporta que la pistola trabaja con flujos desde 20 hasta 40 LPH (litros por hora) de etanol y desde 400 hasta 600 SLPM (litros estándar por minuto) de oxígeno puro.

A partir de estos datos, realizaremos gráficos de control que nos permitan predecir el comportamiento del sistema de manera macroscópica, con la finalidad de poder obtener una idea de su desempeño antes de realizar experimentos.

Un esquema de la geometría interna de la pistola se presenta en la Figura 2.

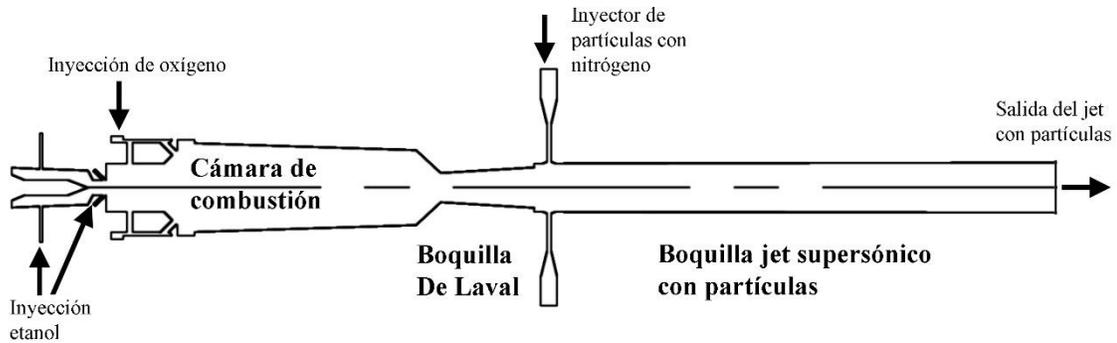


Figura 2.- Esquema de la geometría interna de la pistola de proyección térmica eGun™.

Un ejemplo de la formación de un recubrimiento mediante proyección térmica, donde las partículas son proyectadas sobre un recubrimiento, se presenta en la Figura 3.

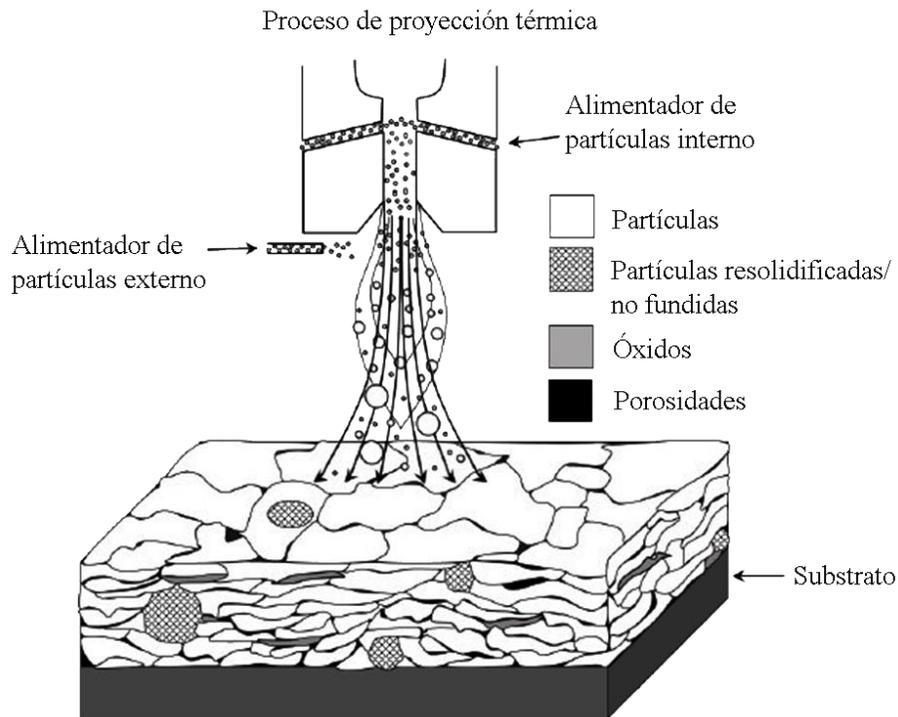


Figura 3.- Esquema de la producción de recubrimientos con los procesos de proyección térmica.

Primeramente, se puede dividir conceptualmente la pistola de proyección térmica en 3 regiones, tal como se muestra en la Figura 4:

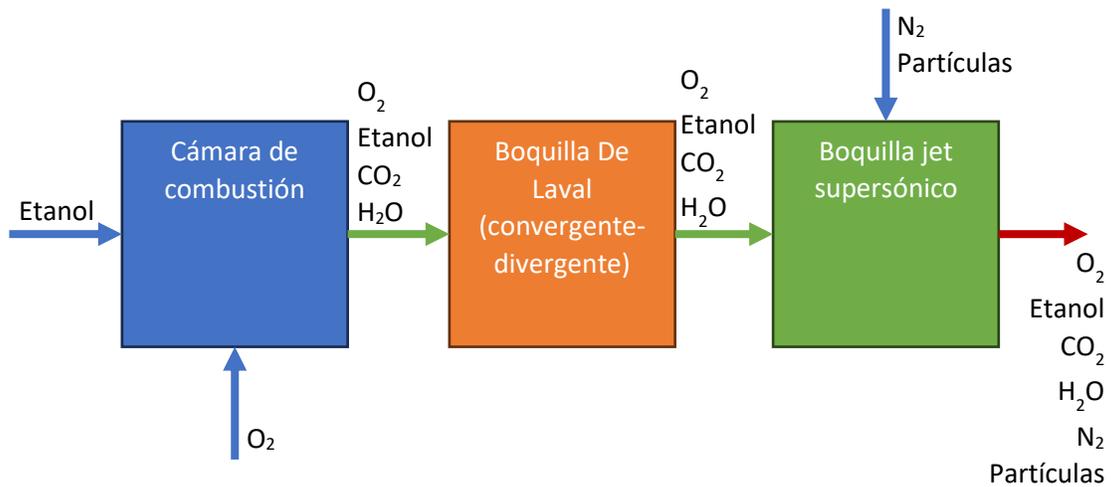


Figura 4.- División conceptual del proceso de proyección térmica de la eGun™.

En nuestro caso, nuestro interés está en la cámara de combustión para realizar los cálculos de balance macroscópico de materia y energía.

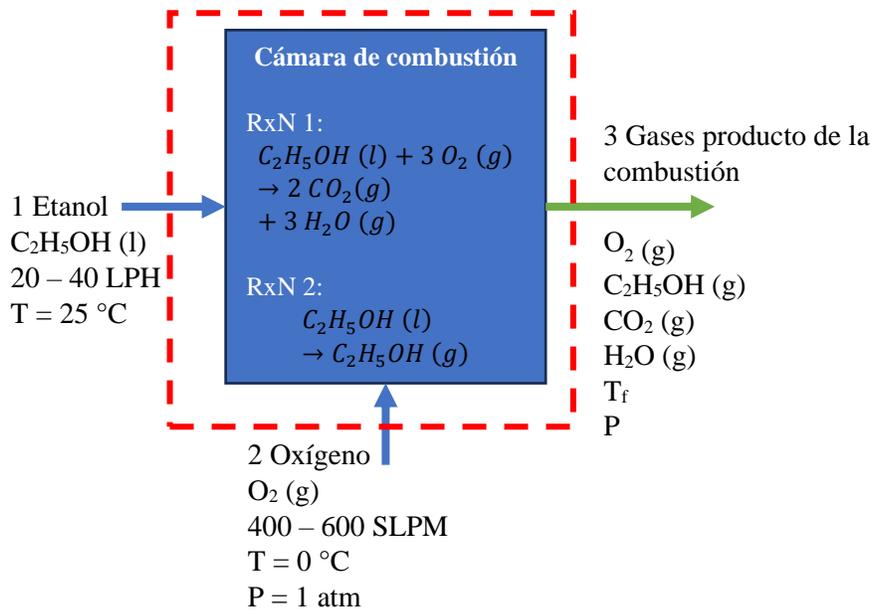


Figura 5.- Esquema del proceso en la cámara de combustión.

Comencemos con el balance de materia, para lo cual vamos a considerar dos opciones de operación, la primera es que se busque una relación de oxígeno con respecto al gasto estequiométrico contante, y la segunda es que se busque un flujo molar constante al final del proceso. Centrémonos en la primera:

$$\lambda = \frac{\text{flujo de oxígeno inyectado}}{\text{flujo de oxígeno estequiométrico}}$$

Generalmente se toman valores que van desde 0.6 hasta 1.5, en nuestro caso vamos a centrarnos en valores que varíen entre 0.75 y 1.25.

Comenzamos planteando el balance de materia, en el cual tenemos las siguientes entradas:

$$\dot{n}_{C_2H_5OH,1} = \dot{V}_{C_2H_5OH,1} \left( \frac{789 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} \right) \left( \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) \left( \frac{1 \text{ kg} - \text{mol}}{46.068 \text{ kg}} \right) \left( \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kg} - \text{mol}} \right) \left( \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \right)$$

$$\dot{n}_{C_2H_5OH,1} = 0.2855 \frac{\text{mol h}}{\text{L min}} \dot{V}_{C_2H_5OH,1}$$

$$\dot{V}_{C_2H_5OH,1} = \frac{\dot{n}_{C_2H_5OH,1}}{0.2855 \frac{\text{mol h}}{\text{L min}}}$$

$$P\dot{V}_{O_2,2} = \dot{n}_{O_2,2}RT$$

$$\dot{n}_{O_2,2} = \frac{P\dot{V}_{O_2,2}}{RT}$$

$$\dot{n}_{O_2,2} = \frac{(1 \text{ atm})\dot{V}_{O_2,2}}{\left(0.082 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(273.15 \text{ K})}$$

$$\dot{n}_{O_2,2} = 0.0446 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \dot{V}_{O_2,2}$$

También calculamos el valor de la relación de oxígeno con respecto al valor estequiométrico:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{\dot{n}_{O_2,2,est}}$$

$$\dot{n}_{O_2,2,est} = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{\lambda}$$

$$\dot{n}_{O_2,2,est} = 3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \dot{n}_{C_2H_5OH,1}$$

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \dot{n}_{C_2H_5OH,1}}$$

$$\dot{n}_{C_2H_5OH,1} = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \lambda}$$

Planteamos nuestras ecuaciones de balance:

Etanol ( $C_2H_5OH$ ):

$$\begin{aligned} \dot{n}_{C_2H_5OH,1} - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} + G_{C_2H_5OH,RxN 1} &= 0 \\ \dot{n}_{C_2H_5OH,1} - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} + \left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} &= 0 \\ \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \lambda} - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} + \left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} &= 0 \\ \dot{n}_{C_2H_5OH,3} = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \lambda} + \left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} &= 0 \end{aligned}$$

Oxígeno ( $O_2$ ):

$$\begin{aligned} \dot{n}_{O_2,2} - \dot{n}_{O_2,3} + G_{O_2,RxN 1} &= 0 \\ \dot{n}_{O_2,3} &= \dot{n}_{O_2,2} + G_{O_2,RxN 1} \\ G_{O_2,RxN 1} &= \begin{cases} -\dot{n}_{O_2,2} & \text{si } \lambda \leq 1.0 \\ -\dot{n}_{O_2,est} & \text{si } \lambda > 1.0 \end{cases} \\ G_{O_2,RxN 1} &= \begin{cases} -\dot{n}_{O_2,2} & \text{si } \lambda \leq 1.0 \\ -\frac{\dot{n}_{O_2,2}}{\lambda} & \text{si } \lambda > 1.0 \end{cases} \\ \dot{n}_{O_2,3} &= \dot{n}_{O_2,2} + G_{O_2,RxN 1} \end{aligned}$$

Vapor de agua ( $H_2O$ ):

$$\begin{aligned} -\dot{n}_{H_2O,3} + G_{H_2O,RxN 1} &= 0 \\ -\dot{n}_{H_2O,3} - \left( \frac{3 \text{ mol } H_2O}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} &= 0 \\ \dot{n}_{H_2O,3} &= - \left( \frac{3 \text{ mol } H_2O}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} \end{aligned}$$

Dióxido de carbono ( $CO_2$ ):

$$\begin{aligned} -\dot{n}_{CO_2,3} + G_{CO_2,RxN 1} &= 0 \\ -\dot{n}_{CO_2,3} - \left( \frac{2 \text{ mol } CO_2}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} &= 0 \\ \dot{n}_{CO_2,3} &= - \left( \frac{2 \text{ mol } CO_2}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} \end{aligned}$$

$$\dot{n}_{C_2H_5OH,3} = \frac{\dot{n}_{O_2,2}}{3 \frac{\text{mol } O_2}{\text{mol } C_2H_5OH} \lambda} + \left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1} = 0$$

$$\dot{n}_{O_2,3} = \dot{n}_{O_2,2} + G_{O_2,RxN 1}$$

$$G_{O_2,RxN 1} = \begin{cases} -\dot{n}_{O_2,2} & \text{si } \lambda \leq 1.0 \\ -\frac{\dot{n}_{O_2,2}}{\lambda} & \text{si } \lambda > 1.0 \end{cases}$$

$$\dot{n}_{H_2O,3} = -\left( \frac{3 \text{ mol } H_2O}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1}$$

$$\dot{n}_{CO_2,3} = -\left( \frac{2 \text{ mol } CO_2}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN 1}$$

A partir del balance de materia, se obtuvieron los siguientes nomogramas, que sirven para el control de proceso a partir del balance macroscópico de materia:

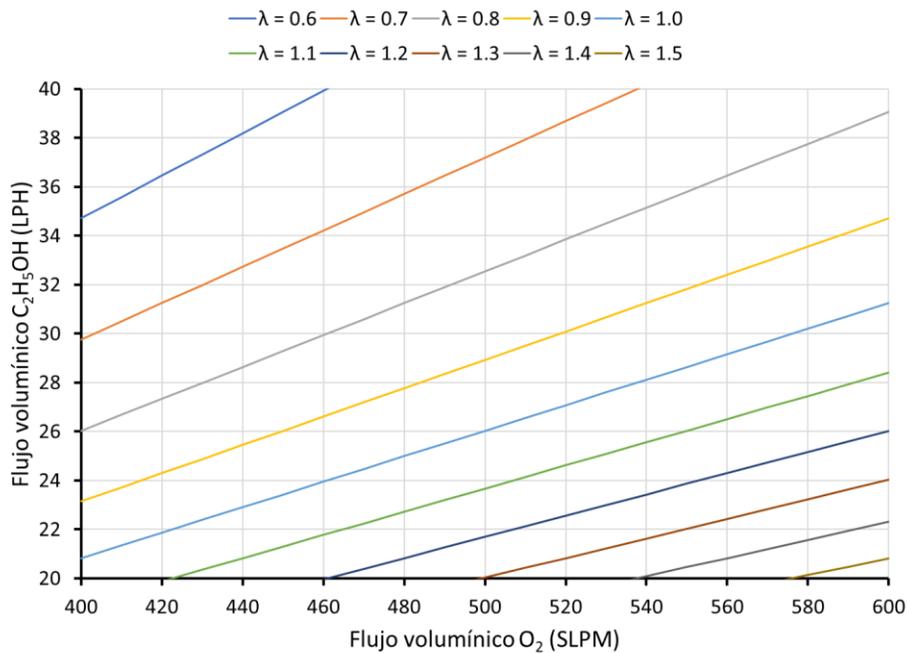


Figura 6.- Flujo de etanol en función del flujo de oxígeno para mantener el valor de λ constante.

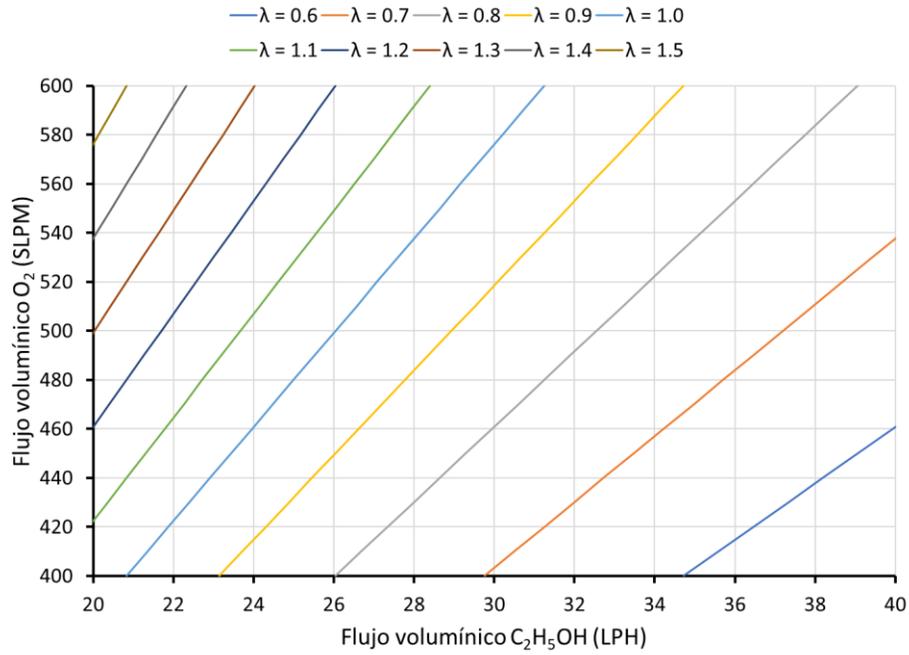


Figura 7.- Flujo de oxígeno en función del flujo de etanol para mantener el valor de λ constante.

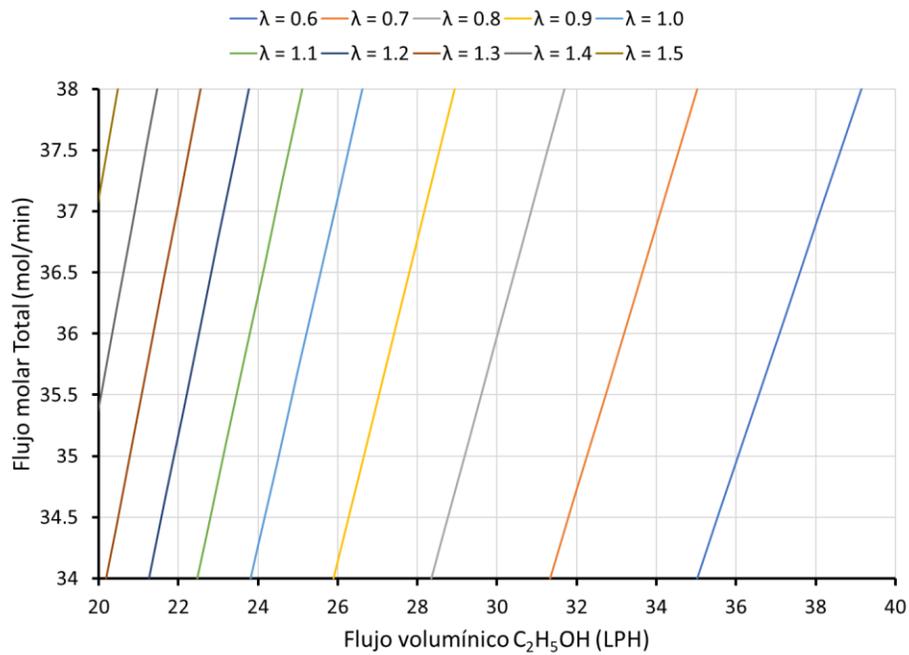


Figura 8.- Flujo total de gases producto de la combustión en función del flujo de etanol manteniendo el valor de λ constante.

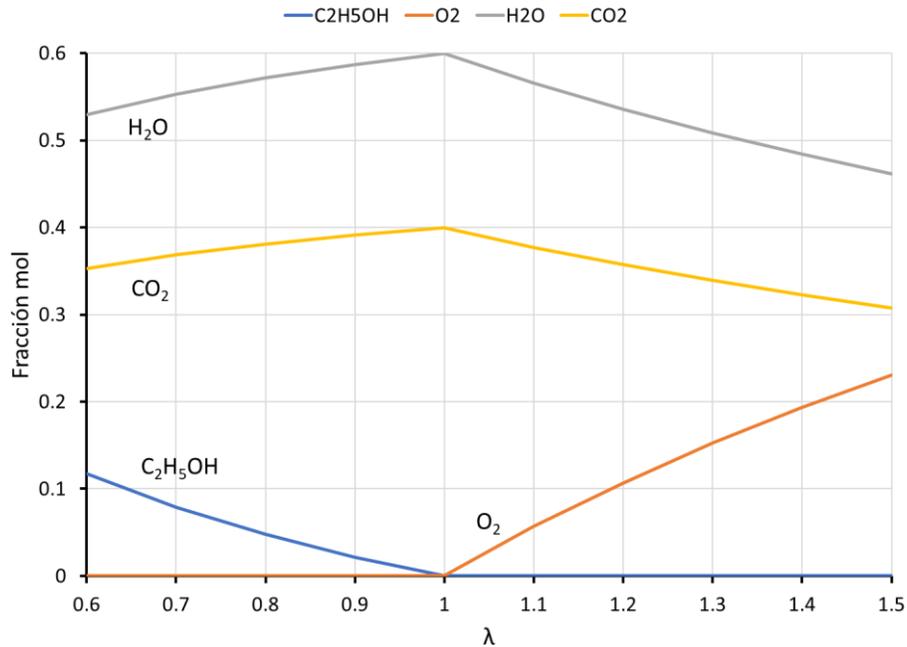


Figura 8.- Composición química de los gases producto de la combustión en función del valor de  $\lambda$ .

Ya que tenemos los nomogramas para el control de proceso mediante balances macroscópicos de materia, vamos a realizar nomogramas similares basándonos en el balance macroscópico de energía térmica, específicamente nos interesa conocer la temperatura de flama adiabática en la cámara de combustión.

Los datos para realizar el balance macroscópico de energía térmica se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1.- Datos termodinámicos de los materiales.

Material	$\Delta H^0$ a 25°C (Kcal/mol)	M (g/mol)	$C_p$ (T(K)) (cal/mol)	Limites (K)
$\text{O}_2$ (g)	0.00	31.998	$7.16 + 0.001T - 40000T^{-2}$	298 – 3000
$\text{N}_2$ (g)	0.00	28.014	$6.66 + 0.00102T$	298 – 2500
$\text{CO}_2$ (g)	-94.05	44.009	$10.55 + 0.00216T - 204000T^{-2}$	298 – 2500
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	-57.80	18.015	$7.17 + 0.00256T + 8000T^{-2}$	298 – 2500
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (l)	-65.95	46.08	27.09	298 – $T_{Ev}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (g)	-55.91	46.08	$8.41 + 0.0310T - 0.0000065T^2$	298 – 3000

$$\Delta H_{Ev, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -10.40 \text{ Kcal/mol}$$

@

$$T_{Ev, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$$

Primeramente, vamos a comenzar planteando el balance macroscópico de energía térmica, tal como se muestra en la Figura 10:

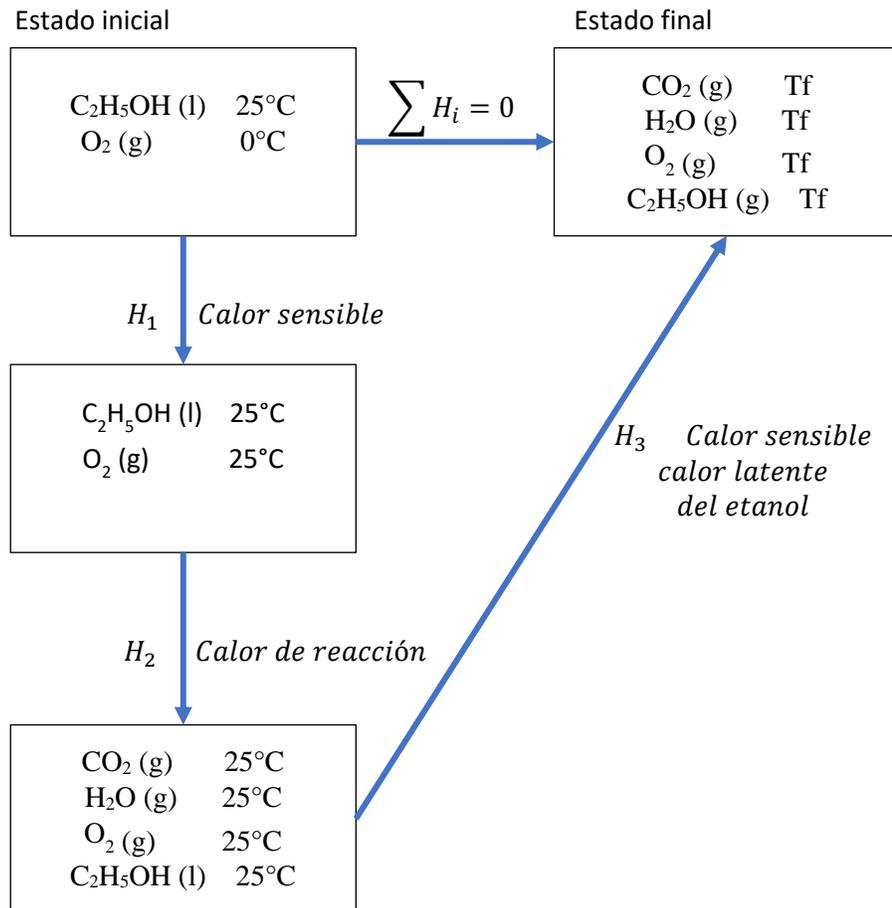


Figura 10.- Planteamiento del balance macroscópico de energía térmica.

Los calores entonces se calculan de la siguiente manera:

H1:

$$H_1 = -\dot{n}_{O_2,2} \int_{273.15}^{298.15} C_{p_{O_2(g)}} dT$$

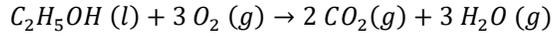
$$H_1 = -\dot{n}_{O_2,2} \int_{273.15}^{298.15} (7.16 + 0.001T - 40000T^{-2}) dT$$

$$H_1 = -\dot{n}_{O_2,2} \left[ 7.16 T + 0.0005 T^2 + 40000 \frac{1}{T} \right]_{273.15}^{298.15}$$

$$H_1 = -\dot{n}_{O_2,2} \left[ 7.16 (298.15 - 273.15) + 0.0005 ((298.15)^2 - (273.15)^2) + 40000 \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{273.15} \right) \right]$$

$$H_1 = -\dot{n}_{O_2,2} \left[ 173.8622 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

H<sub>2</sub>:



$$H_2 = -[(2\Delta H_{f,CO_2}^0 + 3\Delta H_{f,H_2O}^0) - (\Delta H_{f,C_2H_5OH}^0 + 3\Delta H_{f,O_2}^0)]$$

$$H_2 = -G_{C_2H_5OH,RxN1} \left[ \left( 2 \left( -94.05 \frac{\text{cal}}{\text{mol } CO_2} \right) + 3 \left( -57.80 \frac{\text{cal}}{\text{mol } H_2O} \right) \right) - \left( \left( -65.95 \frac{\text{cal}}{\text{mol } C_2H_5OH} \right) + 3 \left( 0 \frac{\text{cal}}{\text{mol } O_2} \right) \right) \right]$$

Ya que las unidades del calor de reacción son:

$$\frac{\text{cal}}{2 \text{ mol } CO_2} = \frac{\text{cal}}{3 \text{ mol } H_2O} = \frac{\text{cal}}{1 \text{ mol } C_2H_5OH} = \frac{\text{cal}}{3 \text{ mol } O_2}$$

$$H_2 = -\left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN1} \left[ \left( 2 \left( -94.05 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } CO_2} \right) + 3 \left( -57.80 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } H_2O} \right) \right) - \left( \left( -65.95 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } C_2H_5OH} \right) + 3 \left( 0 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol } O_2} \right) \right) \right]$$

$$H_2 = -\left( \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{3 \text{ mol } O_2} \right) G_{O_2,RxN1} \left( -295.55 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$$

$$H_2 = G_{O_2,RxN1} \left( 98510 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$$

H<sub>3</sub>:

$$H_3 = -\dot{n}_{O_2,3} \int_{298.15}^{Tf} C p_{O_2(g)} dT - \dot{n}_{CO_2,3} \int_{298.15}^{Tf} C p_{CO_2(g)} dT - \dot{n}_{H_2O,3} \int_{298.15}^{Tf} C p_{H_2O(g)} dT - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left[ \int_{298.15}^{T_{Ev,C_2H_5OH}} C p_{C_2H_5OH(l)} dT + \Delta H_{Ev,C_2H_5OH} + \int_{T_{Ev,C_2H_5OH}}^{Tf} C p_{C_2H_5OH(g)} dT \right]$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & -\dot{n}_{O_2,3} \int_{298.15}^{Tf} (7.16 + 0.001T - 40000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{CO_2,3} \int_{298.15}^{Tf} (10.55 + 0.00216T - 204000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{H_2O,3} \int_{298.15}^{Tf} (7.17 + 0.00256T + 8000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left[ \int_{298.15}^{351.15} 27.09 dT - 10400 \frac{cal}{mol} \right. \\
& \left. + \int_{T_{351.15}}^{Tf} (8.41 + 0.0310T - 0.0000065T^2)dT \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & -\dot{n}_{O_2,3} \int_{298.15}^{Tf} (7.16 + 0.001T - 40000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{CO_2,3} \int_{298.15}^{Tf} (10.55 + 0.00216T - 204000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{H_2O,3} \int_{298.15}^{Tf} (7.17 + 0.00256T + 8000T^{-2})dT \\
& - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left[ \int_{298.15}^{351.15} 27.09 dT - 10400 \frac{cal}{mol} \right. \\
& \left. + \int_{T_{351.15}}^{Tf} (8.41 + 0.0310T - 0.0000065T^2)dT \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & -\dot{n}_{O_2,3} \left( 7.16T + \frac{0.001}{2}T^2 + 40000T^{-1} \right) \Big|_{298.15}^{Tf} \\
& - \dot{n}_{CO_2,3} \left( 10.55T + \frac{0.00216}{2}T^2 + 204000T^{-1} \right) \Big|_{298.15}^{Tf} \\
& - \dot{n}_{H_2O,3} \left( 7.17T + \frac{0.00256}{2}T^2 - 8000T^{-1} \right) \Big|_{298.15}^{Tf} \\
& - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left[ (27.09T) \Big|_{298.15}^{351.15} - 10400 \frac{cal}{mol} \right. \\
& \left. + \left( 8.41T + \frac{0.0310}{2}T^2 - \frac{0.0000065}{3}T^3 \right) \Big|_{351.15}^{Tf} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & -\dot{n}_{O_2,3} \left( 7.16Tf + \frac{0.001}{2}Tf^2 + 40000Tf^{-1} - 2313.3614 \right) \\
& - \dot{n}_{CO_2,3} \left( 10.55Tf + \frac{0.00216}{2}Tf^2 + 204000Tf^{-1} - 3925.7068 \right) \\
& - \dot{n}_{H_2O,3} \left( 7.17Tf + \frac{0.00256}{2}Tf^2 - 8000Tf^{-1} - 2224.6870 \right) \\
& - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left[ 1435.77 - 10400 \frac{cal}{mol} \right. \\
& \left. + \left( 8.41Tf + \frac{0.0310}{2}Tf^2 - \frac{0.0000065}{3}Tf^3 - 4470.605 \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & -\dot{n}_{O_2,3} \left( 7.16Tf + \frac{0.001}{2}Tf^2 + 40000Tf^{-1} - 2313.3614 \right) \\
& - \dot{n}_{CO_2,3} \left( 10.55Tf + \frac{0.00216}{2}Tf^2 + 204000Tf^{-1} - 3925.7068 \right) \\
& - \dot{n}_{H_2O,3} \left( 7.17Tf + \frac{0.00256}{2}Tf^2 - 8000Tf^{-1} - 2224.6870 \right) \\
& - \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \left( 8.41Tf + \frac{0.0310}{2}Tf^2 - \frac{0.0000065}{3}Tf^3 - 13734.835 \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_3 = & \left( \frac{0.0000065}{3} \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \right) Tf^3 \\
& + \left( -\frac{0.001}{2} \dot{n}_{O_2,3} - \frac{0.00216}{2} \dot{n}_{CO_2,3} - \frac{0.00256}{2} \dot{n}_{H_2O,3} - \frac{0.0310}{2} \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \right) Tf^2 \\
& + (-7.16\dot{n}_{O_2,3} - 10.55\dot{n}_{CO_2,3} - 7.17\dot{n}_{H_2O,3} - 8.41\dot{n}_{C_2H_5OH,3})Tf \\
& + (2313.3614\dot{n}_{O_2,3} + 3925.7068\dot{n}_{CO_2,3} + 2224.6870\dot{n}_{H_2O,3} \\
& + 13734.835\dot{n}_{C_2H_5OH,3}) + (-40000\dot{n}_{O_2,3} - 204000\dot{n}_{CO_2,3} + 8000\dot{n}_{H_2O,3})Tf^{-1}
\end{aligned}$$

Quedando el final el balance de materia como:

$$\sum H_i = 0$$

$$H_1 + H_2 + H_3 = 0$$

$$\begin{aligned}
-\dot{n}_{O_2,2} \left[ 173.8622 \frac{cal}{mol} \right] + G_{O_2,RxN1} \left( 98510 \frac{cal}{mol} \right) + \left( \frac{0.0000065}{3} \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \right) Tf^3 \\
+ \left( -\frac{0.001}{2} \dot{n}_{O_2,3} - \frac{0.00216}{2} \dot{n}_{CO_2,3} - \frac{0.00256}{2} \dot{n}_{H_2O,3} - \frac{0.0310}{2} \dot{n}_{C_2H_5OH,3} \right) Tf^2 \\
+ (-7.16\dot{n}_{O_2,3} - 10.55\dot{n}_{CO_2,3} - 7.17\dot{n}_{H_2O,3} - 8.41\dot{n}_{C_2H_5OH,3})Tf \\
+ (2313.3614\dot{n}_{O_2,3} + 3925.7068\dot{n}_{CO_2,3} + 2224.6870\dot{n}_{H_2O,3} \\
+ 13734.835\dot{n}_{C_2H_5OH,3}) + (-40000\dot{n}_{O_2,3} - 204000\dot{n}_{CO_2,3} + 8000\dot{n}_{H_2O,3})Tf^{-1} \\
= 0
\end{aligned}$$

A partir de la resolución del balance de energía, se obtuvo el siguiente nomograma para la temperatura de flama adiabática en función de la relación de oxígeno estequiométrico que se utiliza en la alimentación de la pistola de proyección térmica.

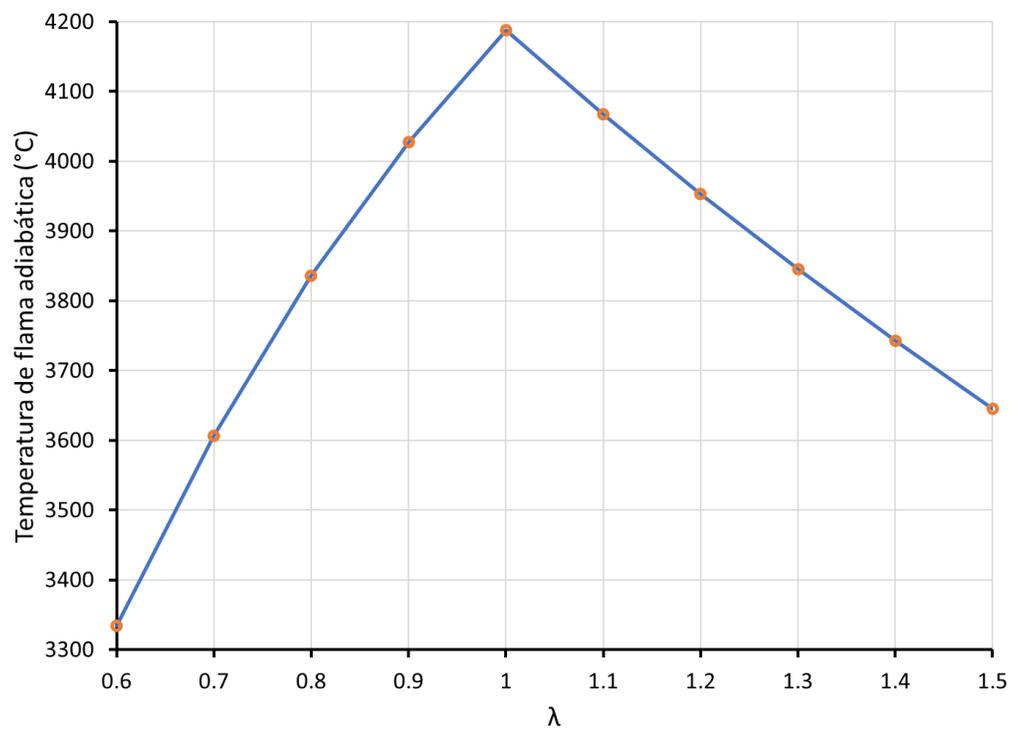


Figura 9.- Temperatura de flama adiabática en la cámara de combustión en función de λ.